

Untersuchungen zum Ylid-Carben-Gleichgewicht von Hetarenium-Indolen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Nazar Pidlypnyi

aus Lviv (Ukraine)

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal,

Tag der mündlichen Prüfung:

14. März 2014

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. D. Johannsmann

Hauptberichterstatter: apl. Prof. Dr. A. Schmidt

Mitberichterstatter: Prof. Dr. D. E. Kaufmann

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 2010 bis August 2013 am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Andreas Schmidt angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Nazar Pidlypnyi, Jan C. Namyslo, Martin H. H. Drafz, Martin Nieger, Andreas Schmidt, "Betaine–Carbene Interconversions. From *N*-Ylides to Zwitterionic *N*-Heterocyclic Carbene–Borane Adducts", *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 1070–1079.

Nazar Pidlypnyi, Fabian Uhrner, Martin Nieger, Martin H. H. Drafz, Eike G. Hübner, Jan C. Namyslo, Andreas Schmidt, "*N*-Heterocyclic Carbene–Betaine Interconversions: Tautomeric Equilibria of Imidazolium-Indolates and Indole-Substituted Imidazol-2-ylidenes", *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7739–7748.

Наука пояснює те, що працює, а не те, що є.

Альберт Камю

Die Wissenschaft erklärt, was funktioniert, nicht, was ist.

Albert Camus

Abkürzungsverzeichnis

abs.	Absolut
Ac	Acetyl
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
Am	Amyl
α -	annormal
äq.	Äquivalent
Bu	Butyl
CBA	Carben-Boran-Addukt
CCMB	kreuzkonjugierte mesomere Betaine
CDI	Carbonyldiimidazol
CLA	Carben-Lithium-Addukt
CMB	konjugierte mesomere Betaine
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Density Functional Theory
Dip	Diisopropyl
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>gs</i> -	gradientenselektiert
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital

IDipp	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1 <i>H</i> -imidazolium-2-id
IR	Infrarot
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Me	Methyl
<i>n</i>	normal
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanz
<i>p</i> -	<i>para</i> -
PCCMB	pseudokreuzkonjugierte mesomere Betaine
ppm	Teile von einer Million (parts per million)
Py	Pyridin
<i>r</i> -	remote
<i>t</i> -	<i>tert</i> -
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
9-BBN	9-Borabicyclo(3.3.1)nonan

Inhaltverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Indol	1
1.2	Mesomere Ylide und Betaine	3
1.2.1	Allgemeine Informationen	3
1.2.2	Ylide des Indols	4
1.3	Carbene	6
1.3.1	Allgemeine Informationen über Carbene	6
1.3.2	Carbene des Indols	7
1.4	Wechselbeziehung zwischen mesomeren Betainen und Carbenen	8
1.5	Ziel	10
2	Auswertung	12
2.1	Synthese der Pyridinium- und Imidazolium-Indolsalze	12
2.2	Synthese der 2-(Pyridinium-1-yl)indol-1-ide	24
2.3	Reaktionen der 2-(Pyridinium-1-yl)indol-1-ide	26
2.4	Synthese der 2-(Imidazolium-1-yl)indol-1-ide	29
2.5	Reaktionen der 2-(Imidazolium-1-yl)indol-1-ide	37
3	Zusammenfassung	51
4	Experimenteller Teil	54
4.1	Synthetische und analytische Methoden	54
4.2	Versuche zu Kapitel 2.1	57

4.3	Versuche zu den Kapiteln 2.2 – 2.3	96
4.4	Versuche zu Kapitel 2.5	110
5	Röntgenspektroskopischer Teil	134
5.1	Kristalldaten von 64a	134
5.2	Kristalldaten von 67a	138
5.3	Kristalldaten von 116a	150
6	Literaturverzeichnis.....	157
7	Danksagung.....	163

1 Einleitung

1.1 Indol

Indol **1** gehört zur Klasse der benzoanellierten fünfgliedrigen aromatischen Heterozyklen, die ein Stickstoffatom enthalten (Abb. 1).

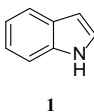


Abb. 1: Indol **1**.

Das Wort Indol entstammt dem Wort Indigo, was im Griechischen „indisch“ bedeutet. Indigo **2** ist ein blauer Farbstoff, der im 16. Jahrhundert aus Indien nach Europa importiert wurde. Indol ist ein farbloser Feststoff mit dem charakteristischen Geruch des Jasmins, der in der Natur als Baustein der essentiellen Aminosäure Tryptophan **3**^[1], der Tryptamine **4**^[2-3], einer Reihe von natürlichen Alkaloiden^[4-9] (unter anderem Strychnin^[10-11] und Lysergsäure **5**^[12]) sehr häufig vorkommt (Abb. 2). Aus diesem Grund hat Indol stets das Interesse der Wissenschaftler geweckt, was aus der Statistik in Abb. 3 deutlich wird. Im chemischen Labor wurde Indol erstmals im Jahr 1866 von ADOLF VON BAYER aus Indigo synthetisiert^[1].

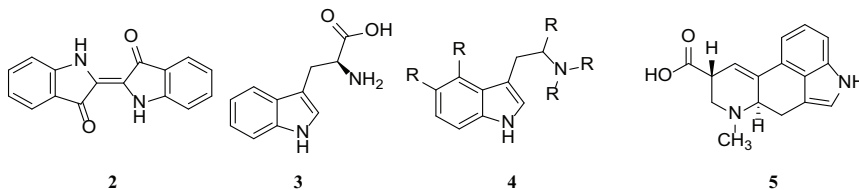


Abb. 2: Derivate des Indols.

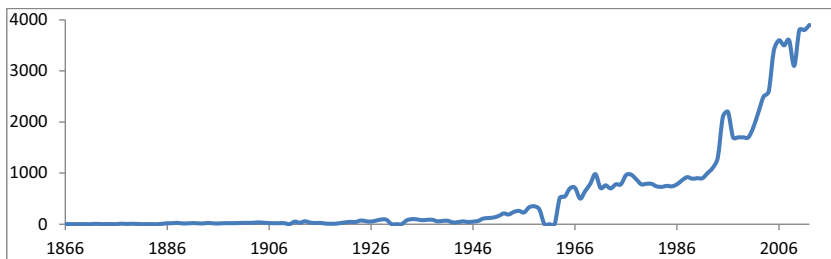


Abb. 3: Zahl der wissenschaftlichen Publikationen zum Thema Indolchemie.

Die Vielfalt der Indol-Derivate gründet auf den chemischen Eigenschaften des Indols **1**. So kann Indol **1** in Form zweier Tautomere als *1H*-Indol **1(A)** und als *3H*-Indol **1(B)** bestehen, die mit einander im Gleichgewicht stehen, auch wenn das Gleichgewicht auf der Seite des Isomers **1(A)** liegt (Abb. 4)^[13].

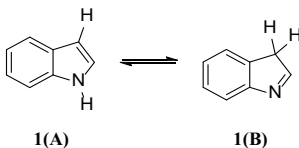
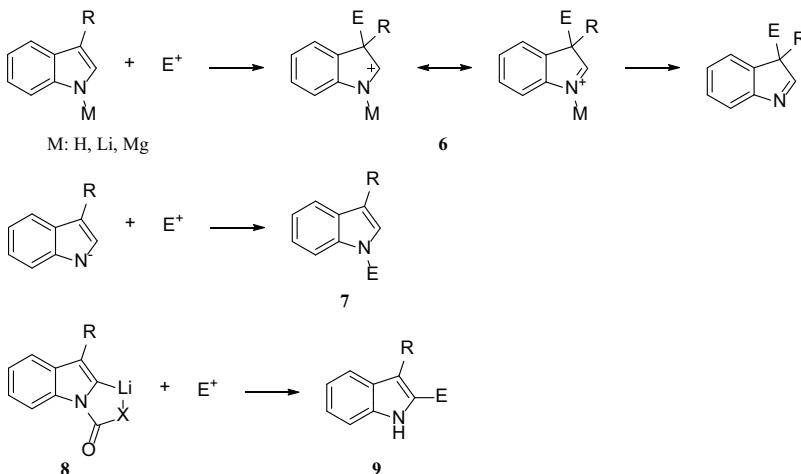


Abb. 4: Tautomerie des Indols **1**.

Strukturell besteht Indol **1** aus einem Benzol- und einem Pyrrol-Ring. Da der Pyrrol-Ring ein Elektronendonator ist, reagiert er mit Elektrophilen, sodass diese selektiv in den Pyrrol-Ring eingebaut werden können. Im neutralen Medium oder bei Verwendung von Li- oder Mg-Basen attackiert das Elektrophil die dritte Position des Indols **6**^[14], auch wenn diese bereits besetzt ist. Bei Verwendung anderer Basen wird der Stickstoff des Indols **7** alkyliert^[15]. 2-Substituierte Indole **9** können durch Li-stabilisierte Intermediate **8** durch Begünstigung des elektrophilen Angriffs an der zweiten Position erhalten werden (Schema 1)^[16].



Schema 1: Mögliche Angriffe von Elektrophilen an Indolring **1**.

1.2 Mesomere Ylide und Betaine

1.2.1 Allgemeine Informationen

Wittig führte den Begriff Ylid für die organische Chemie ein^[17]. Die Silbe „yl“ steht für „organisches Radikal“ und damit die positive Ladung in der Verbindung und die Silbe „id“ steht für die negative Ladung. Ylide können durch eine allgemeine chemische Formel **10** dargestellt werden (Abb. 5), in der beide Ladungen sich in unmittelbarer Nähe zu einander befinden.

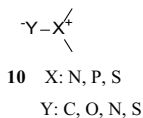


Abb. 5: Allgemeine Formel des Ylids **10**.

Betaine sind organische Verbindungen, die als Molekül genauso wie Ylide sowohl eine positive, als auch eine negative Ladung tragen und damit nach außen neutral sind. Im Gegensatz zu den Zwitterionen können sich die beiden Ladungen in dem Betain, das aus *Beta vulgaris* isoliert wurde^[18], nicht durch eine Protonenwanderung ausgleichen. Zudem können sich die Ladungen in einem Betain, anders als in einem Ylid, in einem größeren Abstand als eine Bindung befinden (Abb. 6).

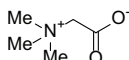


Abb. 6: Betain.

Mesomere Betaine **11–13** und Ylide **14** sind diejenigen Verbindungen dieser Stoffklassen, in denen die positive und die negative Ladung delokalisiert sind (Abb. 7).

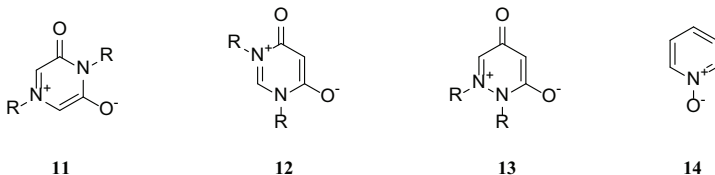


Abb. 7: Mesomere Betaine **11–13** und ein Ylid **14** als Beispiele für die vier Klassen mesomerer Betaine.

Alle mesomeren Betaine können nach OLLIS, STANFORTH und RAMSDEN^[19] in vier Gruppen eingeteilt werden: konjugierte mesomere Betaine **11** (CMB), kreuzkonjugierte mesomere Betaine **12** (CCMB), pseudokreuzkonjugierte mesomere Betaine **13** (PCCMB) und konjugierte *N*-Ylide **14**. Die positive und die negative Ladung sind bei konjugierten *N*-Yliden und konjugierten mesomeren Betainen über das gesamte Molekül verteilt, wenn mesomere Grenzstrukturen

formuliert werden. Bei kreuzkonjugierten mesomeren Betainen sind die Ladungen im Molekül dagegen separiert. Die Bindungen zwischen den unterschiedlich geladenen Fragmenten dieses Moleküls sind länger als seine restlichen Einfachbindungen und werden deshalb als „union bonds“ bezeichnet^[20-24]. Pseudokreuzkonjugiert sind diejenigen mesomeren Betaine, in deren Struktur ein Sauerstoff-Atom, an dem die negative Ladung des Moleküls delokalisiert ist, mit einem Elektronensextett dargestellt werden kann (Abb. 8). Die Darstellung der mesomeren Struktur mit positiver Ladung am Sauerstoff-Atom ist zwar rein hypothetisch, jedoch zeigen die PCCMB dadurch andere chemische Eigenschaften auf als CMB und CCMB.

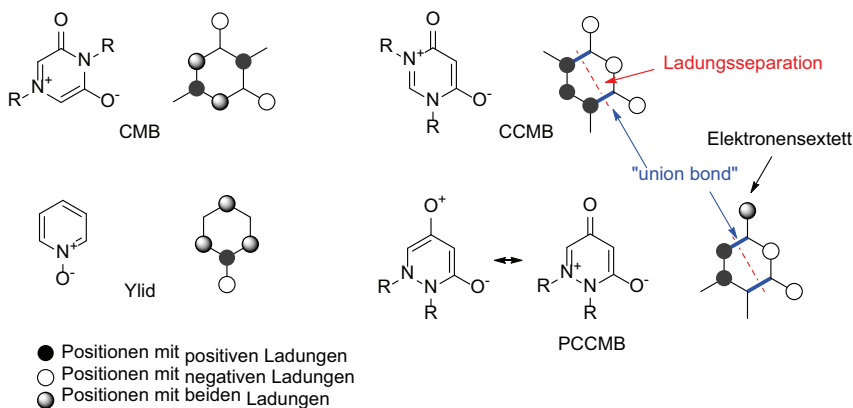


Abb. 8: Ladungsverteilung in mesomeren Betainen wie 11–13 und dem Ylid 14.

1.2.2 Ylide des Indols

Alle bisher bekannten Ylide des Indols sind entweder Schwefel- oder Phosphor-Ylide 15–17 (Abb. 9), die als eine ladungsfreie kovalente Verbindung dargestellt werden können. Die Ursache hierfür sind das Schwefel- bzw. das Phosphor-Atom in dem Molekül, die ein freies *d*-Orbital besitzen und die Bildung einer Kovalenzbindung ermöglichen. So kann das Ylid stabilisiert werden.

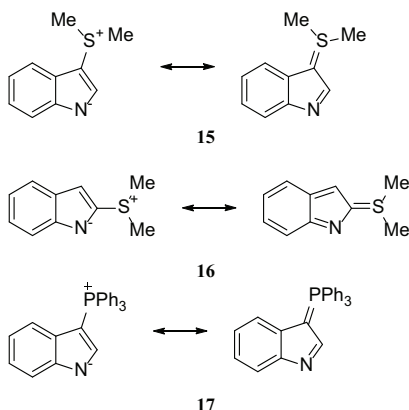
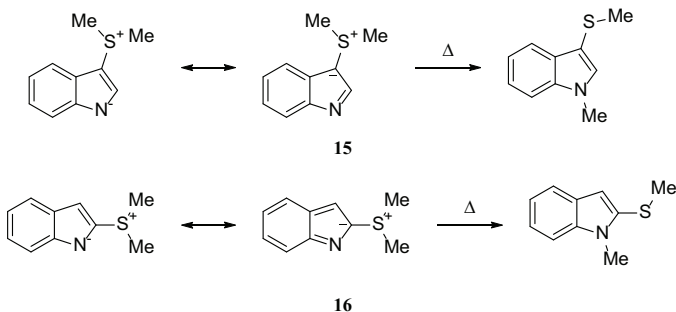


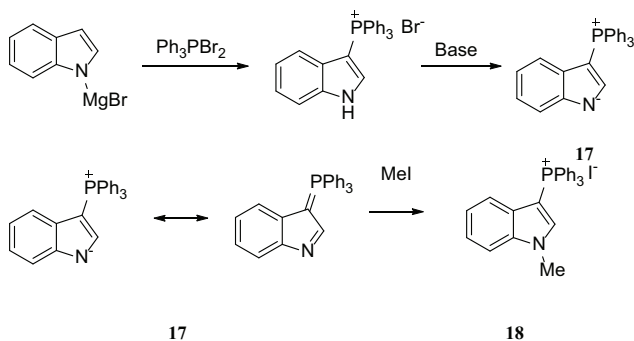
Abb. 9: Mesomerie von *S*- und *P*-Yliden des Indols **15**–**17**.

HARTKE^[25] synthetisierte die Schwefel-Ylide **15** und **16** und untersuchte ihre chemischen Eigenschaften. Bei hohen Temperaturen konnte eine Migration der Me-Gruppe des Ylids vom Schwefel auf das Stickstoff-Atom beobachtet werden. Die Eigenschaft den ladungsfreien Zustand durch Me-Migration zu erreichen, ist nur bei Yliden des Indols bekannt. (Schema 2).



Schema 2: Reaktionen von Schwefel-Yliden des Indols.

Erstmals wurde das Phosphor-Ylid **17** von BERNER-FENZ^[14] durch oxidative Addition von Dibromtriphenylphosphin zu Brommagnesiumindolat und weitere Abspaltung von Bromwasserstoff hergestellt (Schema 3). Es wurde anschließend gezeigt, dass das Ylid **17** mit einer hohen Ausbeute durch MeI zum Phosphoniumsalz **18** alkyliert werden kann, um anschließend ein Carben zu bilden^[26] (Kapitel 1.3.2, Schema 4).



Schema 3: Phosphor-Ylid 17 des Indols.

Obwohl die chemischen Eigenschaften der *S*- und *P*-Ylide des Indols bereits relativ weit untersucht sind^[14, 25-26], war die Natur der *N*-Ylide, die nicht in der Lage sind, einen ladungsfreien Zustand zu erreichen, bis zu dieser Arbeit noch nicht bekannt. Wie bereits erwähnt, existieren neben den Schwefel- und Phosphor-Yliden auch Stickstoff-Ylide. Damit liegt es auf der Hand, dass ebenso die Existenz der Stickstoff-Ylide des Indols gegeben sein muss. Die Abwesenheit des ladungsfreien Zustands der *N*-Ylide des Indols muss darüber hinaus zu neuen chemischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse führen.

1.3 Carbene

1.3.1 Allgemeine Informationen über Carbene

Carbene sind Moleküle, die ein zweiwertiges Kohlenstoffatom mit einem Elektronensextett enthalten und insgesamt elektroneutral sind. Carbene haben zwei Grundzustände: Singulett und Triplett (Diradikal). Die Elektronegativität der aus der Literatur bekannten Substituenten Lithium, Wasserstoff und Fluor wirkt sich auf den Elektronengrundzustand des Carbens aus. Mit Lithium (**A**) als Substituent erreicht das Carben den Triplett-Elektronengrundzustand. Mit Fluor (**C**) wird dagegen der Singulett-Zustand erreicht, während mit Wasserstoff (**B**) als Substituent beide Elektronengrundzustände des Carbens möglich sind (Abb. 10)^[27-28].

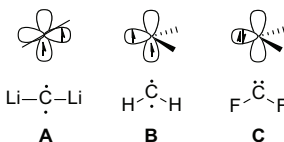


Abb. 10: Elektronenzustände des Carbens.

Im Jahr 1958 beobachtete BRESLOW^[29] in seinen ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Thiamins (Vitamin B₁) in D₂O einen schnellen Austausch des Wasserstoff-Atoms durch Deuterium. Da der Angriff des positiv geladenen Kohlenstoffs im Thiamin durch Deuterium nicht möglich ist, muss folglich zunächst die Deprotonierung des Moleküls erfolgen (Abb. 11). Das führt zur Entstehung des Carbens als Intermediat, welches sofort mit Deuterium weiter reagiert. Somit legte BRESLOW den Grundstein für die Chemie *N*-heterozyklischer Carbene.

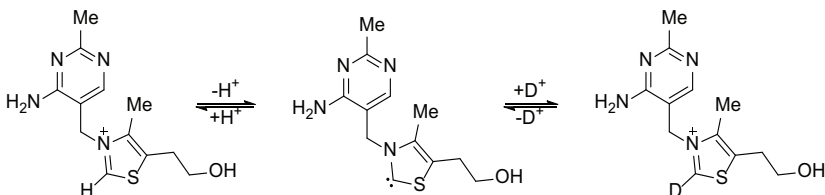


Abb. 11: Thiamin (Vitamin B₁).

Diejenigen Carbene, die durch Struktur **C** (Abb. 10) dargestellt werden können, gehören zur Klasse der *N*-heterozyklischen Carbene (NHC), die auch als nukleophile Carbene bekannt sind. Es gibt unterschiedliche Arten der NHC, jedoch besitzen alle von ihnen als bezeichnendes Merkmal mindestens ein Atom mit einem besetzten *p*-Orbital in der Nachbarschaft des Carben-Kohlenstoffs. Das freie Orbital des Carben-Kohlenstoff-Atoms und das *p*-Orbital des Substituenten greifen ineinander und stabilisieren das Carben. Durch solche Wechselwirkungen (*p-p* Überlappung) ist der Singulett-Grundzustand des Moleküls vorteilhaft. Das Carben-Kohlenstoff-Atom hat zwei Orbitale, die an der chemischen Reaktion beteiligt sein können: das freie *p*-Orbital, das an der Überlappung mit dem besetzten *p*-Orbital in der Nachbarschaft beteiligt ist, und ein besetztes *sp*²-Orbital, das direkt nach außen zeigt. Infolgedessen kann das NHC nur als Nukleophil mit elektrophilen Verbindungen eine Reaktion eingehen (Abb. 12).

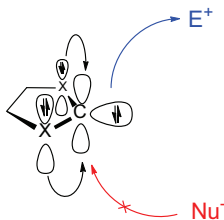
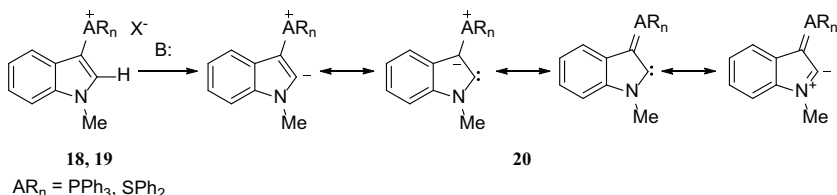


Abb. 12: Mögliche Reaktionen des Carbens.

1.3.2 Carbene des Indols

Diese Arbeit konnte nur auf zwei Fremdveröffentlichungen zu dem Thema „Carbene des Indols“ gestützt werden^[26, 30]. Bei beiden Vorgängern konnte das Indol nur an der zweiten Position deprotoniert werden. Die Produkte der Abspaltung **20** gehören zur Klasse ylidischer NHC (YNHC), in denen das *p*-Orbital des Carbens mit dem π -Orbital des Ylids konjugieren kann (Schema 4).



Schema 4: Erzeugung ylidischer Carbene des Indols.

1.4 Wechselbeziehung zwischen mesomeren Betainen und Carbenen

Seitdem BERTRAND^[31] 1988 das erste stabile Carben und ARDUENGO^[32] 1991 das erste stabile kristalline *N*-heterocyclische Carben hergestellt haben, hat diese Verbindungsgruppe das Interesse vieler Wissenschaftler geweckt und ihre Anwendungsfelder sind stark gewachsen. Sie werden als Organokatalysatoren eingesetzt (CN^- – Äquivalent)^[29, 33-34] und treten als Liganden in katalytischen Reaktionen auf, sodass die bisher eingesetzten toxischen Phosphine^[35-39] durch Carbene allmählich verdrängt werden. Jedoch wurden in den letzten 20 Jahren nur wenig neue Erkenntnisse bezüglich alternativer Einsatzgebiete der Carbene geschaffen. Außerdem muss weiterhin Grundlagenforschung betrieben werden, um die Wechselwirkungen der Carbene mit anderen Verbindungsklassen zu untersuchen.

Die Forschungsgruppe SCHMIDT beschäftigt sich seit einigen Jahren mit der Chemie der mesomeren Betaine und Ylide. In früheren Arbeiten^[22, 40-47] wurde ein klarer Zusammenhang zwischen einigen

kreuzkonjugierten und pseudokreuzkonjugierten mesomeren Betainen und entsprechenden *N*-heterozyklischen Carbenen gezeigt. SCHMIDT stellte fest, dass *n*-NHC **21** und *r*-NHC **23** mit Heterokumulenen unter Bildung von PCCMB **22**^[45] und CCMB **24** reagieren (Abb. 13)^[43, 46]. Folglich können unter Temperaturerhöhung aus dem PCCMB **22** bzw. dem CCMB **24** als Ausgangsverbindungen unter Abspaltung des Heterokumulens das *n*-NHC **21** bzw. das *r*-NHC **23** erhalten werden.

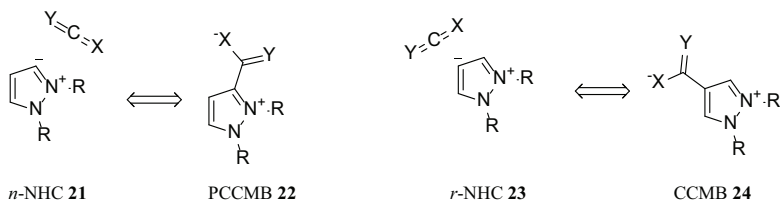
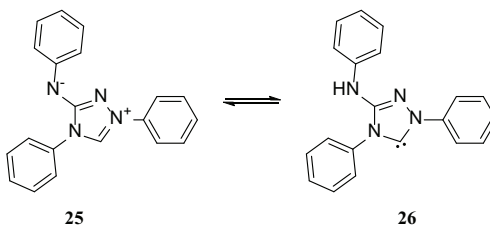


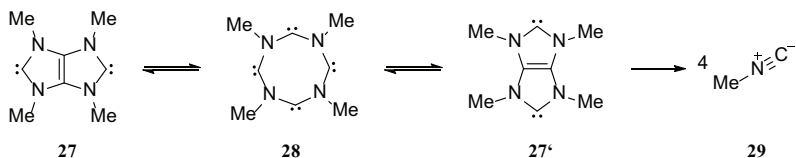
Abb. 13: Wechselbeziehung zwischen mesomeren Betainen und Carbenen.

Doch noch lange bevor BRESLOW das Carben als Intermediat in seiner Untersuchung beobachtete, (Kapitel 1.3.1) existierte die Verbindung Nitron **25** (Reagenz nach Busch), die zur Klasse der CMB und zur Unterklasse der Mesoionen gehört und bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit dem Carben **26** vorliegt, was jedoch erst 2012 festgestellt wurde. Obgleich die Konzentration des Carbens **26** in der Lösung unterhalb der NMR-Nachweisgrenze liegt, ist es für das reaktive Verhalten der Verbindung in der Lösung verantwortlich. Die DFT-Rechnungen zeigen, dass die Stabilität des Carbens **26** in der Gasphase nur wenig von der des stabileren Nitrons **25** abweicht (Schema 5)^[48].



Schema 5: Nitron **25** im Gleichgewicht mit Carben **26**. Für $\mathbf{25} \rightarrow \mathbf{26}$: $\Delta G^\circ = 5.7 \text{ kcal/mol}$ (23.9 kJ/mol).

ARDUENGO^[49] hat in seinen Arbeiten das Carben **28** synthetisiert, welches mit den Carbenen **27** und **27'** im Gleichgewicht steht und schon bei niedrigen Temperaturen zu Methylisocyanid **29** zerfällt (Schema 6). Da MeNC **29** als Ylid betrachtet werden kann, wird aus früheren Arbeiten zusammengefasst, dass Carbene mit Yliden und mesomeren Betainen im direkten Zusammenhang stehen^[19, 22, 42-47]. Die Beziehung zwischen Carbenen und mesomeren Betainen hat SCHMIDT bereits untersucht, wohingegen die Verbindung zwischen Carbenen und Yliden noch völlig unbekannt ist.



Schema 6: Umwandlung des NHC ins Isocyanid.

Carbene **30** und Ylide **31** sind strukturell sehr ähnlich und weisen beide sowohl eine positive, als auch eine negative Ladung am Molekül auf. Daher ist der chemische Zusammenhang beider Verbindungstypen sehr wahrscheinlich. Unterschiedlich ist bei den beiden Verbindungsklassen die Ladungsverteilung am Molekül (Abb. 14).

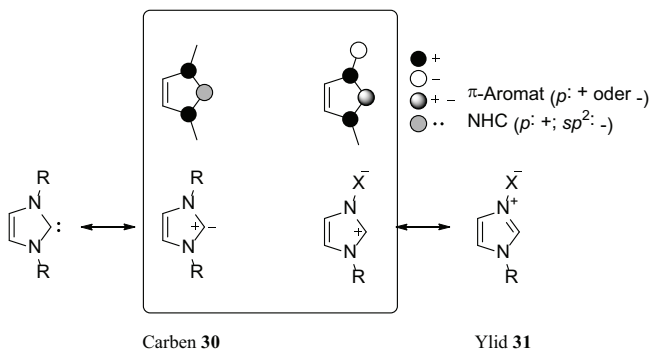
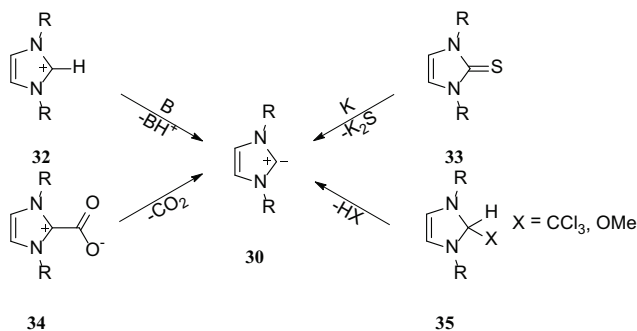


Abb. 14: Wechselbeziehung zwischen Carbenen und *N*-Yliden.

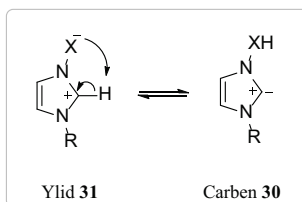
Vier typische Methoden werden zur Synthese der *N*-heterocyclischen Carbene verwendet (Schema 7): die Umsetzung des Salzes **32** mit einer Base^[32, 50], Thionreduktion von **33** mit Kalium^[51], Decarboxylierung der pseudokreuzkonjugierten mesomeren Betaine wie Imidazoliumcarboxylaten **34**^[43, 52-53] und die Abspaltung von Chloroform oder Methanol von 2,3-Dihydro-1*H*-imidazolderivaten **35** im Vakuum bei hohen Temperaturen^[54-56]. Gewöhnlich wird die erste Methode angewandt, in der eine Deprotonierung mit Hilfe eine Base erzwungen wird.



Schema 7: Typische Synthesemethoden für Carbene.

1.5 Ziel

Wie bereits gesagt, ist die chemische Beziehung zwischen Carbenen **30** und Yliden **31** noch völlig unbekannt. Ylide bestehen formell aus einer Hetarenium-Einheit wie z.B. Imidazolium und einer Base. Beide Bestandteile sollten folglich in der Lage sein, intramolekulare Säure-Base-Reaktionen miteinander einzugehen (Schema 8).



Schema 8: Mögliche Isomerisierung zwischen Yliden und Carbenen.

Als Ziel dieser Arbeit sollte das Gleichgewicht (Schema 8) zwischen Carbenen und Yliden nachgewiesen und der Mechanismus sowie die Reaktionsbedingungen der Carben-Bildung untersucht werden. Da die Synthese der Carbene aus *S*- und *P*-Yliden des Indols bereits bekannt ist, sollte die Möglichkeit des Erhalts der Carbene aus *N*-Yliden betrachtet werden. Zu diesem Zweck sollten Methoden zur Herstellung der Imidazoliumsalze und zu ihrer Umsetzung zu Yliden entwickelt werden. Die *N*-Ylide sollten weiterhin bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften und ihres Reaktionsvermögens untersucht, sowie die Vorteile und Schwächen dieser Methode zum Erhalt der Carbene analysiert werden.

2 Auswertung

2.1 Synthese der Pyridinium- und Imidazolium-Indolsalze

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit beinhaltet eine Untersuchung der Reaktionsfähigkeit der bis dato unbekannten *N*-Ylide des Indols **36** (Abb. 15). Zum Erreichen dieses Ziels sollte zunächst eine Synthesemethode für Indol-Salze **37** entwickelt werden, welche aus einem Indol- und einem *N*-Basen-Fragment bestehen. Somit ist zum Erhalt der Indol-Salze die Durchführung einer Verknüpfung zwischen zwei nukleophilen Verbindungen notwendig, was nur durch die Änderung der Indol-Affinität erzwungen werden kann. In einigen Publikationen wurde bereits mit das Thema der „Indol-Umpolung“ thematisiert, sodass die Methode von YAMADA als Basis zur Synthese der Indol-Pyridinium-Salze **40** verwendet wurde.

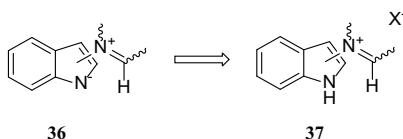
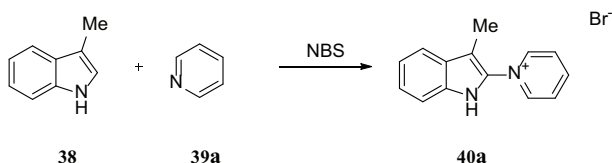


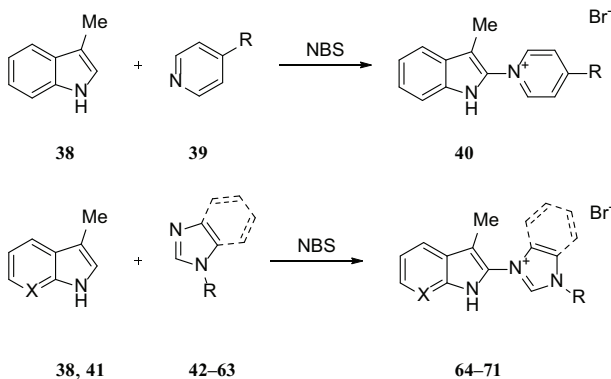
Abb. 15: *N*-Ylide des Indols **36** und Indol-Salze **37**.

YAMADA^[57] führte die Reaktion des 3-Methylindols **38** mit Pyridin **39a** und *N*-Bromsuccinimid (NBS) als Oxidationsmittel in Dioxan bei 12 °C zur Herstellung des 1-(3-Methyl-1*H*-indol-2-yl)pyridiniumbromids **40a** durch (Schema 9).



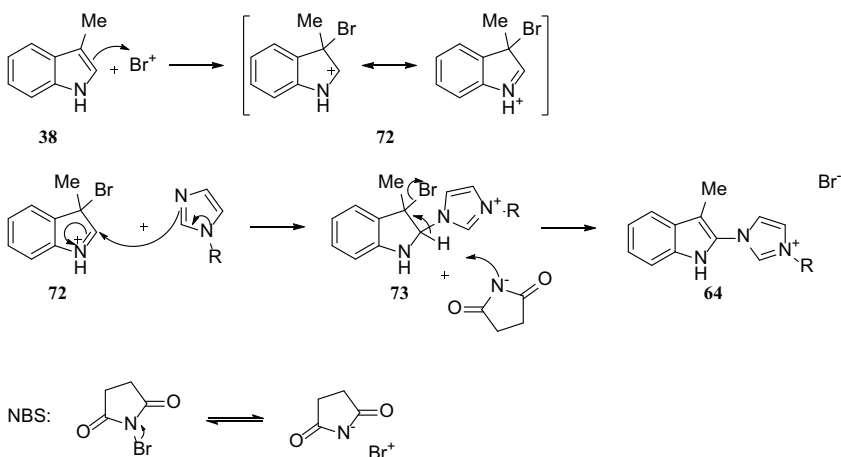
Schema 9: Synthese des Pyridiniumsalzs **40a**.

Nach dieser Methode wurden weitere 2-Pyridinium-Indolderivate **40** aus 3-Methylindol **38** mit Pyridinen **39**, bzw. 2-Imidazolium-Indolderivate **64–71** aus 3-Methylindol **38** oder 3-Methyl-1*H*-pyrrolo[2,3-*b*]pyridin **41**^[58] mit Imidazolen **42–63** hergestellt (Schema 10).



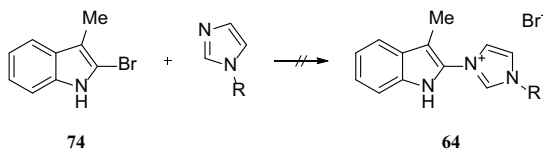
Schema 10: Synthese des Indolsalzes **40** und **64–71** (38: X = CH; 41: X = N).

Wie bereits im Kapitel 1.1 erwähnt, greifen Elektrophile vorwiegend die dritte Position des Skatols **38** an. Die positive Ladung des Intermediats **72** kann mit Hilfe des Stickstoff-Atoms gut stabilisiert werden, sodass die zweite Position des Indols in der Lage ist, mit Nukleophilen zu reagieren. Nun kann das Imidazol (*N*-Nukleophil) das Indol angreifen, wobei die nachfolgende Abspaltung des Bromwasserstoffs von **73** das Zielprodukt **64** ergibt (Schema 11).



Schema 11: Mechanismus der Indolsalzsynthese.

Zum Nachweis des reaktiven Charakters des Intermediates **72** und seiner Wechselwirkung mit dem Imidazol wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem 2-Bromskatol **74**, das Produkt der Reaktion zwischen Skatol **38** und NBS, im Gemisch mit Imidazol über mehrere Stunden erhitzt wurde, was jedoch zu keinem Ablauf der Reaktion führte. Folglich kann nur das Intermediat **72** eine Reaktion mit dem Imidazol eingehen (Schema 12)^[57].



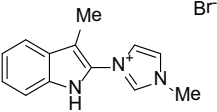
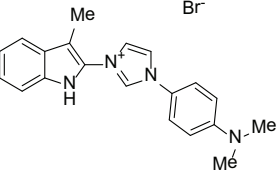
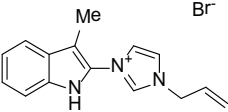
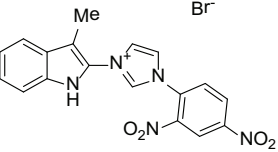
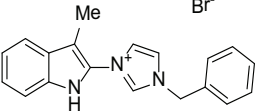
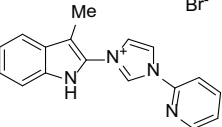
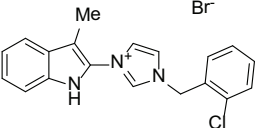
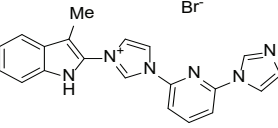
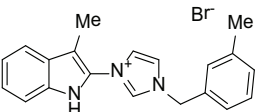
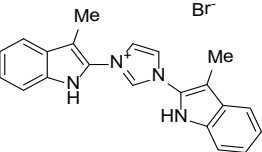
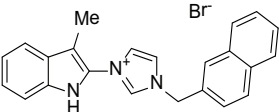
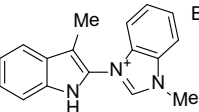
Schema 12: Nachweis des Indolsalzesynthesemechanismus^{*, [57]}

Die 2-Pyridinium-Indolderivate **40** wurden als gelbe oder rote Stoffe mit einer guten Ausbeute hergestellt (Schema 10, Tabelle 1). Alle diese Salze zeigen die für sie typischen Signale im ¹H-NMR-Spektrum (NH bei 11.70–12.44 ppm und $J_{NH}^I \approx -95$ Hz). In den IR-Spektren konnte eine breite NH-Absorption im Bereich von 3483–3406 cm⁻¹ und charakteristisch starke out-of-plane-CH-Schwingungen im Diapason von 764–744 cm⁻¹ gemessen werden, die mit Literaturwerten übereinstimmen^[59].

Nr.	Struktur	Ausbeute [%]	Nr.	Struktur	Ausbeute [%]
40a		98 (80) ^[57]	40d		49 ^[60]
40b		85 ^[60]	40e		96
40c		95 ^[60]	40f		72

Tabelle 1: Ausbeute an Pyridiniumsalzen **40**.

Die 2-Imidazolium-Indolderivate **64–71** wurden als weiße oder gelbliche Stoffe mit einer guten Ausbeute hergestellt (Schema 10, Tabelle 2). Alle diese Salze zeigen wieder die für sie typischen Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum (NH bei 11.70–12.44 ppm und $J_{NH}^I \approx -95$ Hz, C-3 des Indol-Rings bei 105 ppm). Hier wurde zudem bemerkt, dass die J_{NH}^I Kopplungskonstante nicht von der Art des Substituenten abhängt.

Nr.	Struktur	Ausbeute [%]	Nr.	Struktur	Ausbeute [%]
64a		94	66d		100
64b		60	66e		70
65a		84	67a		97
65b		72	67b		88
65c		78	68		84
65d		91	69a		94

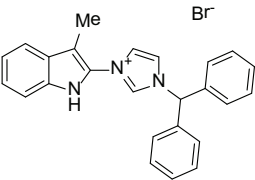
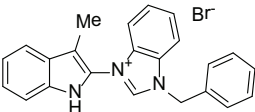
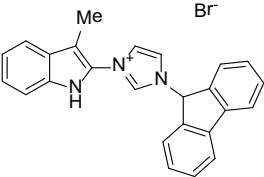
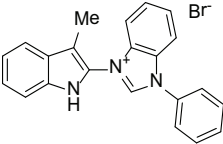
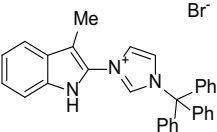
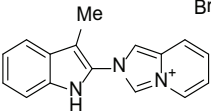
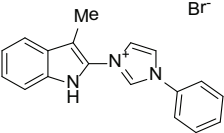
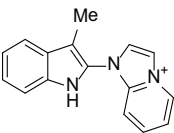
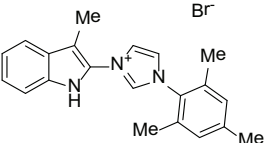
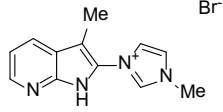
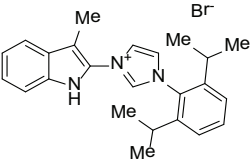
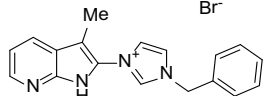
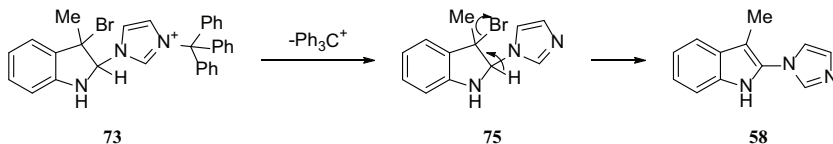
Nr.	Struktur	Ausbeute [%]	Nr.	Struktur	Ausbeute [%]
65e		67	69b		73
65f		94	69c		82
65g		0	70a		62
66a		99	70b		82
66b		86	71a		70
66c		88	71b		72

Tabelle 2: Ausbeute an Imidazoliums Salzen 64–71.

Der Versuch, das Salz **65g** nach der entwickelten Methode aus Skatol **38** mit 1-Trityl-1*H*-imidazol **50** herzustellen, führte zu einem unerwarteten Produkt **58**. Der entsprechende

Reaktionsablauf kann anhand des in Schema 13 gezeigten Mechanismus erklärt werden. Das Intermediat **73** reagiert durch Abspaltung eines Trityl-Kations zum Zwischenprodukt **75**, welches anschließend unter HBr-Abgabe zum Endprodukt **58** umgesetzt wird. Aus dem durchgeführten Versuch kann geschlussfolgert werden, dass Imidazole mit einer Abgangsgruppe für die Synthese der 2-Imidazolium-Indolderivate **64–71** nicht verwendet werden können.



Schema 13: Trityl-Kation-Abspaltung.

Die so erhaltenen Imidazolium-Salze können als eine neue Verbindungsklasse der Indol-Derivate mit bisher unbekannten physikalischen und chemischen Eigenschaften betrachtet werden. Deshalb wurde ein Vertreter dieser Klasse mit der einfachsten Struktur, das Salz **64a** zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse ausgesucht. Unter Diffusion von Ether in die gesättigte Ethanol-Lösung des Salzes **64a** wurden ausreichend große Kristalle gezüchtet, deren vorgeschlagene Struktur durch diese Analyse bestätigt werden konnte. Der Torsionswinkel zwischen den beiden Ringen (N1-C2-N1'-C5') beträgt $-24.5(3)^\circ$, die Bindungslänge zwischen den Ringen (C2-N1') $1.414(2) \text{ \AA}$, was für eine Einfachbindung entspricht^[61]. Die N(1)-H-Gruppe bildet mit dem Brom-Anion eine Wasserstoffbrückenbindung mit einer Bindungslänge von $2.414(17) \text{ \AA}$ (Abb. 16, Kapitel 5.1), die von einer leichten Abspaltbarkeit des Wasserstoffs zeugt. Die Bindungslänge C2-N1' entspricht einer Einfachbindung und der Torsionswinkel von $-24.5(3)^\circ$ zeigt eine relativ schwach vorhandene Konjugation zwischen dem Indol- und dem Imidazol-Ring.

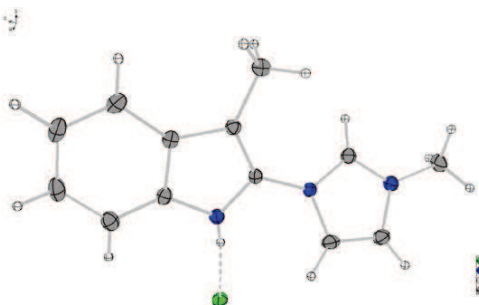


Abb. 16: ORTEP-Plot von Salz **64a**.

Anschließend wurde das Salz **64a** mittels ESI-Massenspektrometrie analysiert. Im Kationenmodus konnte ein Peak mit einer Masse von 212.1 Da (100 %) identifiziert werden, der dem Molekularpeak eines Salz-Kations oder eines Carben-Proton-Addukts **76** entspricht. Im

Anionenmodus (unter Zugabe von NaOAc-Lösung) konnte ein Peak mit einer Masse von 210.2 Da (100) identifiziert werden, der dem Molekularpeak des anionischen Carbens **77** entspricht (Abb. 17). Demzufolge konnte mit der ESI-MS gezeigt werden, dass aus der Reaktion der Indol-Salze mit einer Base ein Carben synthetisiert werden kann.

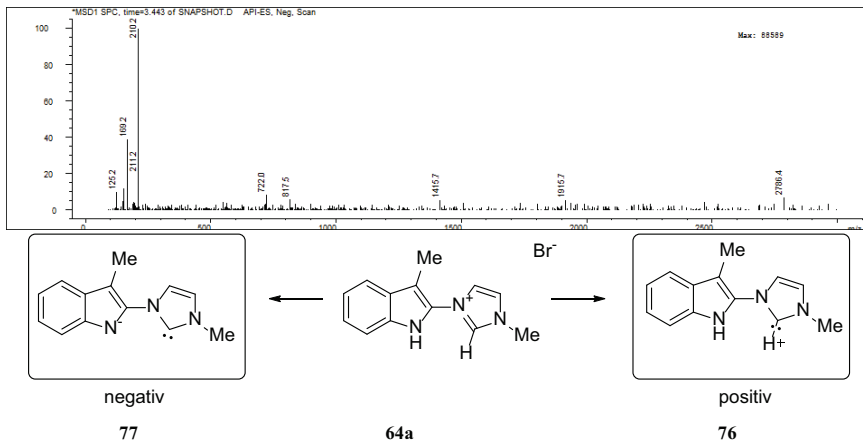
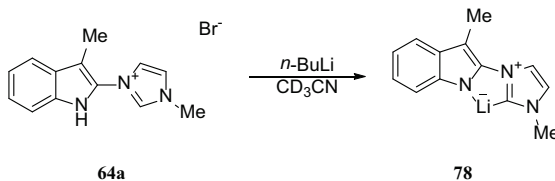


Abb. 17: ESI-Massenspektrometrische Untersuchungen des Salzes **64a**.

Obwohl das Carben **77** nicht isoliert werden konnte, war es möglich ein Carben-Lithium-Addukt **78** (CLA) mittels-NMR-Spektroskopie zu untersuchen (Schema 14).



Schema 14: Synthese des Carben-Lithium-Addukts **78** in CD_3CN .

Es ist deutlich zu erkennen, dass alle Signale der Protonen des ^1H -NMR-Spektrums hochfeldverschoben sind. Dies kann durch die Erhöhung der Elektronendichte des Carben-Lithium-Addukts **78** im Vergleich zum Salz **64a** erklärt werden (Abb. 18). Im ^{13}C -NMR Spektrum entsteht ein neues Signal bei 180.8 ppm, das dem Carben-Kohlenstoff des CLA entspricht^[62-64]. Im ^7Li -NMR Spektrum kann nur das Li-Signal des CLA **78** bei 0.40 ppm gemessen werden, das dem Lithium-Atom des CLA, aus der Literatur bekannt, entspricht^[65]. Mittels DFT-Rechnungen wurde die Annahme unterstützt, dass sich das Lithium-Atom zwischen dem Stickstoff- und dem Carben-Kohlenstoff-Atom im CLA-Molekül befindet (Schema 14, Abb. 18).

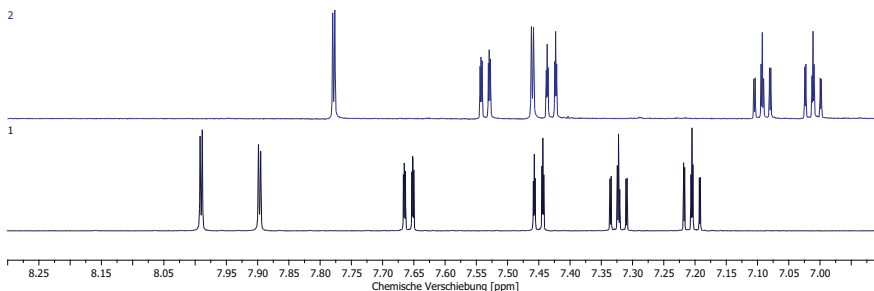


Abb. 18: Vergleich zwischen dem Salz **64a** (1) und dem Carben-Lithium-Addukt **78** (2) mittels ^1H -NMR-Spektroskopie in CD_3CN bei -40 °C .

Das Salz **64a** kann an zwei Positionen (NH und acides CH des Imidazols) leicht deprotoniert werden, sodass zur Aufklärung des Verhaltens dieser Protonen ein Versuch mittels ^1H -NMR-Spektroskopie durchgeführt wurde. Das Salz wurde bei Raumtemperatur in $\text{DMSO}-d_6$ aufgelöst und mit einem Tropfen D_2O versetzt. Die Änderung des ^1H -NMR-Spektrums erfolgte nur sehr langsam, sodass erst nach acht Tagen das NH-Signal bei 12.0 ppm vollständig verschwand, während das Signal des aciden Protons bei 9.7 ppm auch nach acht Tagen ein Integral von 1 aufwies (Abb. 19). Als BRESLOW^[29] Thiamin mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersuchte, konnte er den Austausch des aciden Protons durch Deuterium beobachten (Kapitel 1.3.1). Da die Base Pyrimidin einen Teil des Thiamin-Moleküls bildet, kann der Austausch des aciden Protons stattfinden. Folglich sollte die Zugabe einer Base zu der NMR-Probe des Salzes **64a** ebenfalls den Austausch des CH-Protons bewirken.

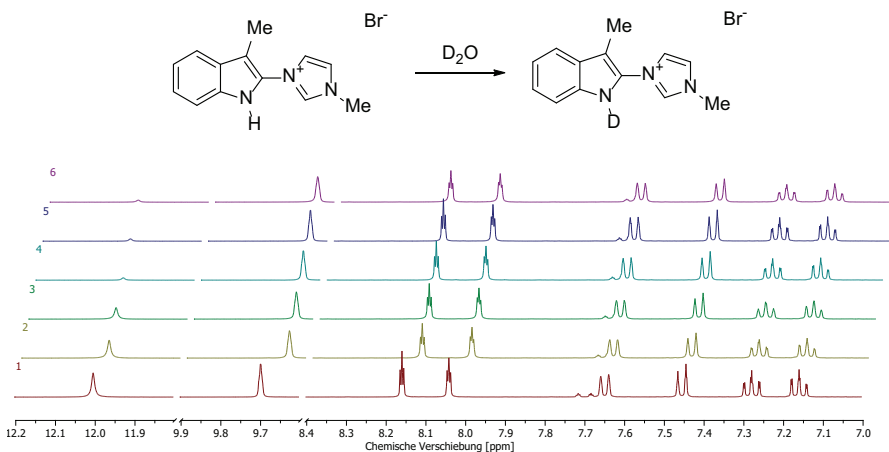


Abb. 19: ^1H -NMR-Spektren zur Beobachtung des H/D-Austausches für **64a** in $\text{DMSO}-d_6$ bei Raumtemperatur. 1. ohne D_2O ; 2. sofort gemessen; 3. nach 10 Min.; 4. nach 130 Min.; 5. nach 1 Tag; 6. nach 8 Tagen.

Somit wurde eine wiederholte NMR-Untersuchung des Salzes **64a** bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, wobei DABCO **79** als Base eingesetzt wurde. Das Signal für das NH-Proton verschwand sofort auch bei Raumtemperatur, während sich das Signal für das CH-Proton ab einer Temperatur von 60 °C lediglich verbreiterte und erst ab 120 °C vollständig verschwand. Anhand der gemachten Beobachtungen kann festgestellt werden, dass Basen zunächst tatsächlich den Austausch des aciden Protons begünstigen und darüber hinaus im Allgemeinen einen starken kinetischen Einfluss auf den Protonen-Austausch bei Iminium-Salzen zeigen (Abb. 20).

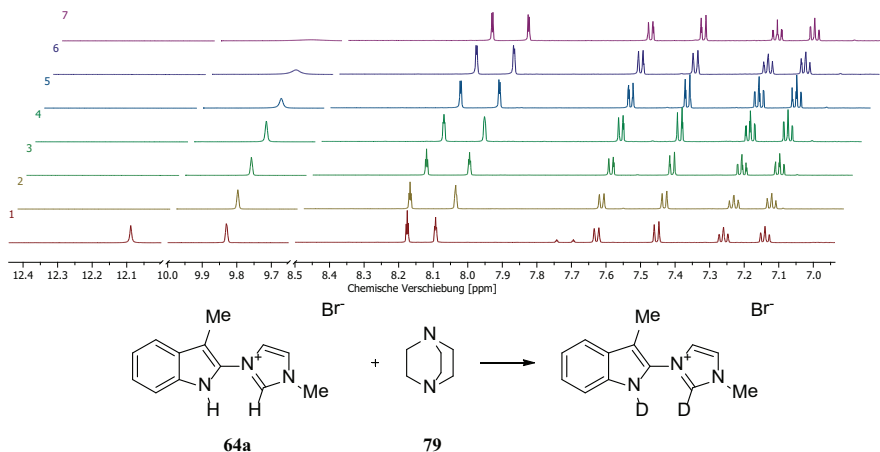
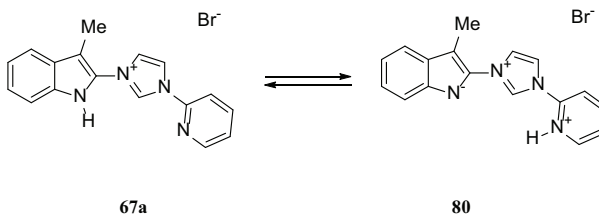


Abb. 20: ^1H -NMR-Signalabklang des CH-aciden Protons für **64a** mit DABCO **79** (2.5 Äq.) in $\text{DMSO-}d_6$ bei verschiedenen Temperaturen.

1. ohne DABCO bei 23 °C; 2. bei 23 °C; 3. bei 40 °C; 4. bei 60 °C; 5. bei 80 °C; 6. bei 100 °C; 7. bei 120 °C.

In weiteren Versuchen wurde das chemische Verhalten des Salzes **67a** analysiert. Dieses Salz beinhaltet, ähnlich dem Thiamin, ein Basen-Fragment in Form des Pyridins und sollte deshalb im Gleichgewicht mit dem Ylid **80** stehen (Schema 15). Zu diesem Zweck wurden NMR-Untersuchungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt.



Schema 15: Mögliches Gleichgewicht zwischen den Tautomeren **67a** und **80** in der Lösung.

In D_2O , $MeOD-d_4$ und $MeNO_2-d_3$, wurde das NH-Proton des Indols vollständig durch Deuterium ausgetauscht, sowie das CH-acide Proton in D_2O und $MeOD-d_4$ (Abb. 21), was mit den Beobachtungen von BRESLOW übereinstimmt.

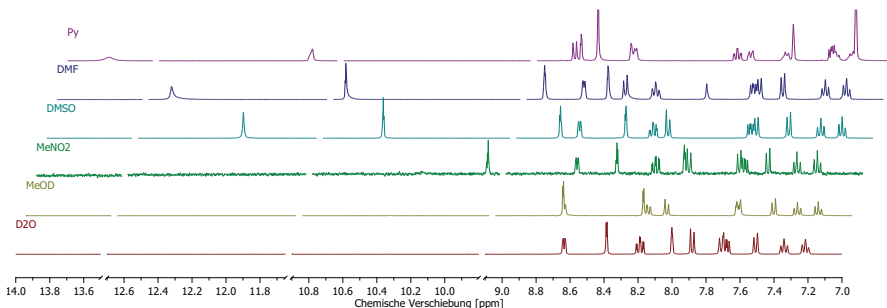
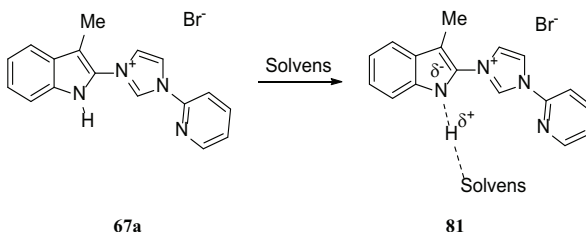


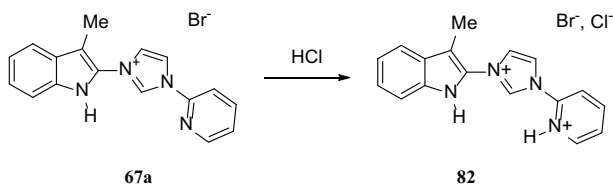
Abb. 21: 1H -NMR-Spektren des Salzes **67a** in verschiedenen Lösungsmitteln.

In aprotischen Lösungsmitteln kann kein Austausch des Protons durch Deuterium stattfinden, jedoch wurde eine Verschiebung der Signale ins Tieffeld festgestellt. Je weniger polar das Lösungsmittel ist, desto stärker ist die Signalverschiebung in das Tieffeld. Die Signalverschiebung könnte einerseits durch die Bildung eines Ionen-Paars, bzw. des Assoziats **81**, anderseits durch die Entstehung der Verbindung **80**, erklärt werden (Schema 15, Schema 16).



Schema 16: Mögliche Bildung eines Assoziats des Salzes **67a** mit aprotischen polaren Lösungsmitteln (vergl. Abb. 21).

Um die gemachte Annahme zu überprüfen, wurde das H,N -HMBC-Spektrum des Salzes **67a** in $DMSO-d_6$ aufgenommen, um die NH -Kupplungen des Indol-Protons zu beobachten. Für den Fall, dass die Verbindung **80** tatsächlich entsteht, sollte die Wechselwirkung des Indol-Protons mit dem Pyridin-Stickstoff feststellbar sein. Die Messergebnisse bestätigten eine Wechselwirkung des interessierenden Protons ausschließlich mit dem Stickstoff des Indols ($J'_{NH} = -96.3$ Hz). Schließlich wurde das Salz **67a** in $DMSO-d_6$ mit Salzsäure protoniert und mittels NMR-Messungen festgestellt, dass das Pyridinium-Proton bei 7.02 ppm ein breites Singulett-Signal zeigt (Schema 17). Somit konnte die Existenz von **80** im Gleichgewicht ausgeschlossen werden.



Schema 17: Protonierung des Salz **67a**.

Zuletzt wurde die mögliche Wechselwirkung zwischen dem NH des Indols und dem Pyridin-Stickstoff in kristalliner Form des Salzes **67a** untersucht. Die Einkristalle wurden bei langsamer Verdampfung einer gesättigten Wasserlösung gezüchtet und ihre Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 22). Ähnlich dem Salz **64a** zeigt auch das **67a** eine nichtplanare Molekül-Konformation. Die Torsionswinkel zwischen dem Indol- und dem Imidazol-Ring (C2A–N1A–C12A–C13A), sowie zwischen dem Imidazol- und dem Pyridin-Ring (C2A–N3A–C32A–N31A) entsprechen $-159.7(5)^\circ$ und $156.6(5)^\circ$. Die Wasserstoffbindung zwischen NH und dem Brom-Anion beträgt $2.46(3) \text{ \AA}$ (Kapitel 5.2). Es konnte jedoch keine Wasserstoffbindung zwischen NH und dem Pyridin-Stickstoff festgestellt werden.

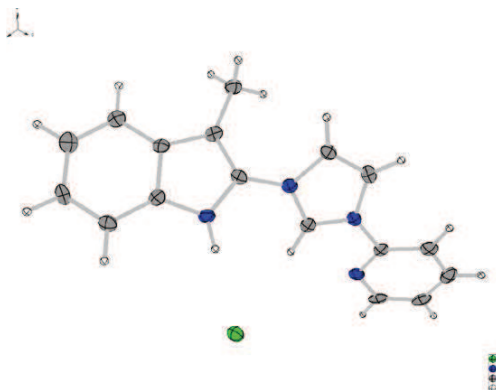
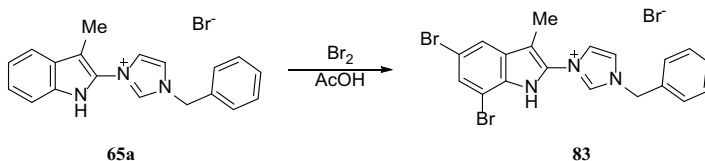


Abb. 22: ORTEP-Plot des Salzes **67a**.

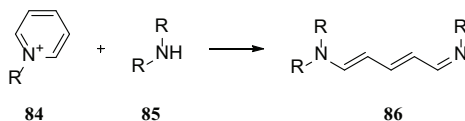
Weiterhin war es interessant, die Reaktionsfähigkeit der Salze **40**, **64–71** mit Elektrophilen anhand des Salzes **65a** zu untersuchen. Seine Umsetzung mit Brom im Überschuss in Essigsäure führte zur Bildung eines Dibrom-Derivats **83**, dessen Brom-Atome sich beide im Benzol-Ring des Indols befinden (Schema 18). Folglich können Elektrophile ausschließlich den Benzolring des Indols der Salze **40**, **64–71** attackieren.



Schema 18: Bromierung des Salzes **65a** in Essigsäure.

2.2 Synthese der 2-(Pyridinium-1-yl)indol-1-ide

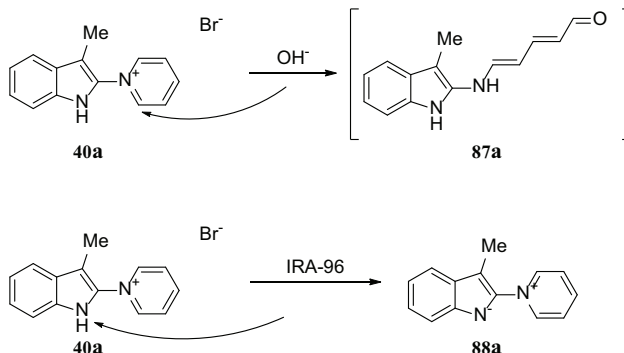
Wie in Kapitel 2.1 bereits erwähnt, können Ylide wie **88** durch die Deprotonierung der Salze **40** erhalten werden (Schema 20). Es ist jedoch bekannt, dass die Reaktion der Pyridinium-Salze **84** mit Nukleophilen oder Basen **85** zur Öffnung des Pyridinium-Rings führt, was unter anderem aus der Synthese der Zincke-Salze **86** bekannt ist (Schema 19)^[40, 66].



Schema 19: Pyridiniumringöffnung.

Aus diesem Grund wurde eine Methode zur Herstellung von Pyridiniumindolaten **88** gefunden, in der es zu keiner Ringöffnung kommt.

Die in dieser Methode eingesetzte Base sollte stark genug sein, um die Deprotonierung des Pyridinium-Salzes **40** zu ermöglichen, jedoch nicht nukleophil genug, um den Pyridinium-Ring zu attackieren. Im Fall des Pyridinium-Salzes **40a** hat sich der Ionenaustauscher „Amberlite IRA-96“ als Base bewährt, mit dem die Synthese des Ylids **88a** mit einer hohen Ausbeute ermöglicht wurde (Schema 20).



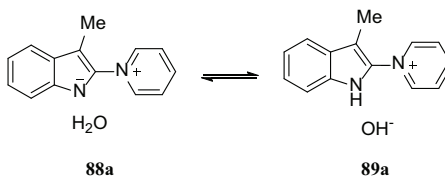
Schema 20: Darstellung von Ylid **88a**.

Diese Methode wurde bei weiteren Salzen **40b-d** angewendet, und es wurden die Ylide **88b-d** mit ebenfalls hohen Ausbeuten erhalten. Beim Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der erhaltenen Ylide **88a-d** mit denen des entsprechenden Ausgangssalzes **40a-d** konnte das Verschwinden des Signals der NH-Gruppe und eine geringe Verschiebung der restlichen Signale ins Hochfeld registriert werden (Tabelle 3).

Nr.	Struktur	Ausbeute [%]	Nr.	Struktur	Ausbeute [%]
88a		99 ^[60]	88c		83
88b		98 ^[60]	88d		98 ^[60]

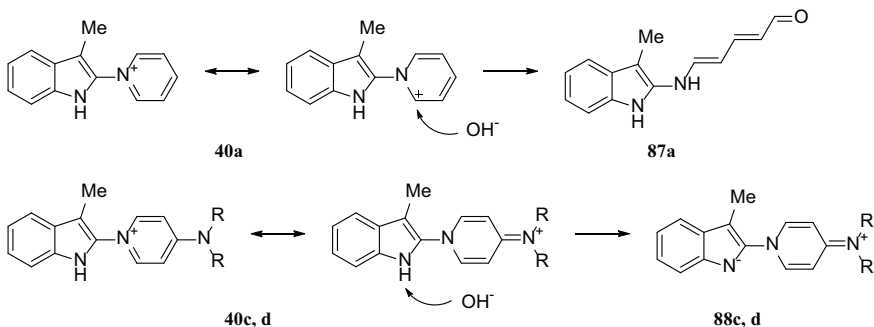
Tabelle 3: Pyridiniumindolate **88a-d**.

Bei einer geringen chemischen Verschiebung der Protonen im ^1H -NMR-Spektrum kann jedoch nicht exakt festgestellt werden, ob die Signale dem Ylid **88a** oder dem Salz **89a** mit einem Hydroxid-Anion entsprechen. Des Weiteren können beide Verbindungen im Gleichgewicht in Lösung existieren (Schema 21).



Schema 21: Gleichgewicht zwischen dem Ylid und dem Salz-Hydroxid.

Die Ylide **88c, d** können dagegen neben der beschriebenen Methode aus der Reaktion der Salze **40c, d** mit wässriger Natronlauge erhalten werden. Da die positive Ladung des Pyridinium-Rings mit Hilfe des *p*-Orbitals der 4-Amino-Gruppe stark delokalisiert ist, kann der Angriff des Nukleophils an zweiter Position des Pyridinium-Rings nicht erfolgen (Schema 22).



Scheme 22: Synthese der Ylide **88c, d**.

Grundsätzlich können Pyridiniumindolate **88** durch mindestens vier Grenzstrukturen dargestellt werden, welche die für Ylide typische Ladungsverteilung wiedergeben (Abb. 23). NMR-Untersuchungen haben bestätigt (Kapitel 4.3), dass die negative Ladung hauptsächlich am Indol-Ring delokalisiert ist. Das zeigt zum einen die stärkere Änderung der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta$) der Indol-Protonen ins Hochfeld im Vergleich zum $\Delta\delta$ der Pyridinium-Protonen. Des Weiteren liegt die Änderung der chemischen Verschiebung des C-3 im Indol-Ring ins Hochfeld in den ^{13}C -NMR-Spektren zwischen den Ausgangssalzen **40** und den Yliden **88** bei bis zu 10 ppm.

Zusätzlich spricht die chemische Verschiebung des Indol-Stickstoff-Atoms im ^{15}N -NMR-Spektrum für das Salz **40c** (–251.4 ppm), die bei der Ylidbildung **88c** aufgrund einer langen Relaxationszeit verschwindet, ebenfalls für die Entstehung einer negativen Ladung (Abb. 23).

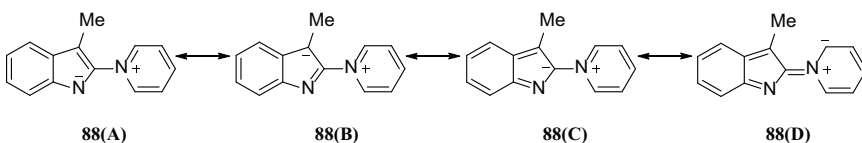
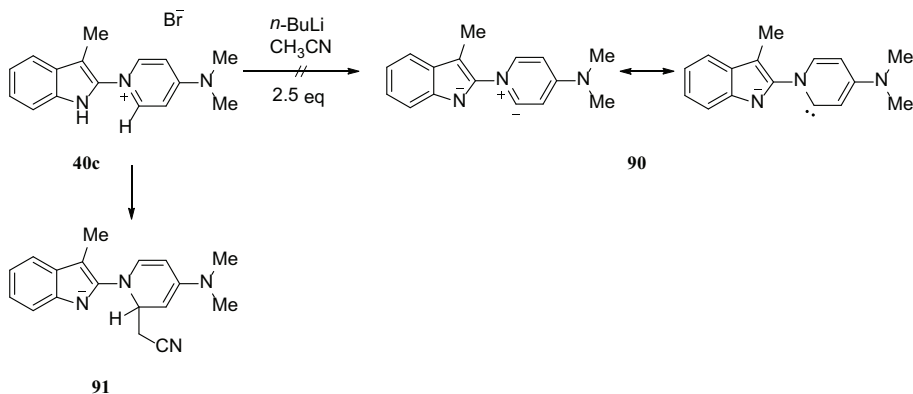


Abb. 23: Mesomere Strukturen von **88**.

2.3 Reaktionen der 2-(Pyridinium-1-yl)indol-1-ide

Obwohl inzwischen eine Reihe von Pyridinium-Carben-Komplexen bekannt ist^[67-70], ist es bisher noch nicht gelungen ein Carben des Pyridins in stabiler Form zu beobachten^[71]. Bei dem Versuch, das anionische Carben **90** zu erhalten, wurde das Salz **40c** in Acetonitril mit *n*-BuLi im Überschuss umgesetzt. Das erwartete Signal des Carbens oder seines CLA im ^{13}C -NMR-Spektrum blieb aus. Stattdessen waren zwei zusätzliche Signale der Acetonitril-Reste zu erkennen, die auf das Produkt **91** hinweisen (Schema 23).



Schema 23: Insertionsreaktion des Salzes **40c** mit *n*-BuLi in Acetonitril.

Folglich wurde angenommen, dass statt der Wunschreaktion zum Erhalt des Carbens **90** eine sogenannte Insertionsreaktion abläuft. Dies ist eine Reaktion, in welcher die Spaltung der Einfachbindung im ersten Molekül zur Entstehung zweier neuer Bindungen an einem Atom des anderen Moleküls führt (Abb. 24).

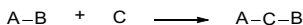
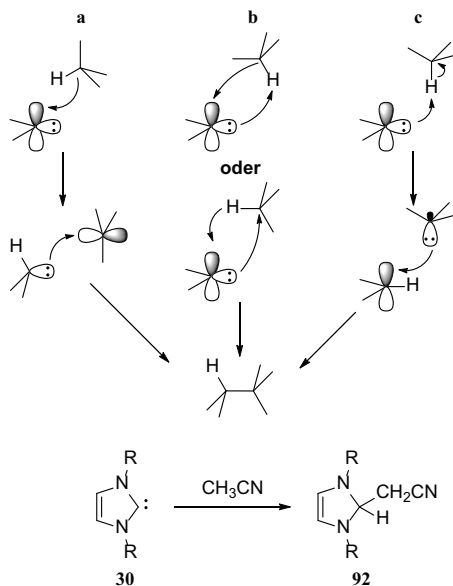


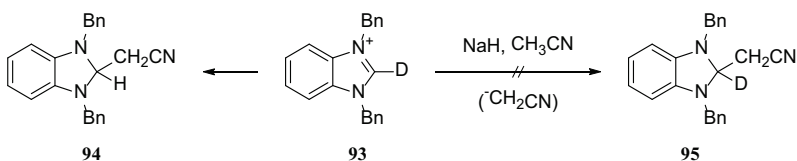
Abb. 24: Schematische Darstellung des Ablaufs einer Insertionsreaktion.

MOSS^[72] hat drei unterschiedliche Mechanismen der Insertionsreaktionen an Carbenen vorgeschlagen, den elektrophilen (**a**), den nukleophilen (**c**) und den biphilen (**b**) (Schema 24). Bei dem elektrophilen Reaktionsablauf **a** wird zunächst das freie *p*-Orbital des Carbens durch das aktive R-H-Molekül attackiert, wobei das entstehende Carbanion und das Carbokation anschließend miteinander reagieren. Bei dem nukleophilen Reaktionsablauf **c** attackiert dagegen das besetzte *sp*²-Orbital des Carbens das aktive R-H-Molekül, wobei wieder das Produkt aus einem Carbanion und einem Carbokation entsteht. Bei dem biphilen Reaktionsablauf **b** reagieren das freie *p*-Orbital und das besetzte *sp*²-Orbital des Carbens zeitgleich mit dem aktiven R-H-Molekül (Schema 24).



Schema 24: Insertionsreaktionswege des Carbens **30** (a: elektrophiler Reaktionsweg, b: biphiler Reaktionsweg (konzentriert), c: nukleophiler Reaktionsweg).

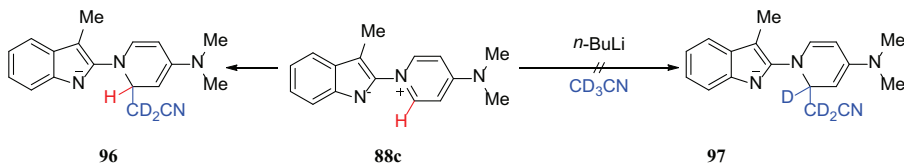
KOROTKIKH^[73] untersuchte die Reaktion zwischen Benzimidazoliumsalzen **93** und Natriumhydrid in Acetonitril, wobei acide CH-Protonen des Salzes **93** durch Deuterium ersetzt wurden. Er erhielt das Produkt der Insertionsreaktion **94** und nicht das der Additionsreaktion **95**, das ebenfalls möglich wäre (Schema 25).



Schema 25: Insertionsreaktion des Carbens.

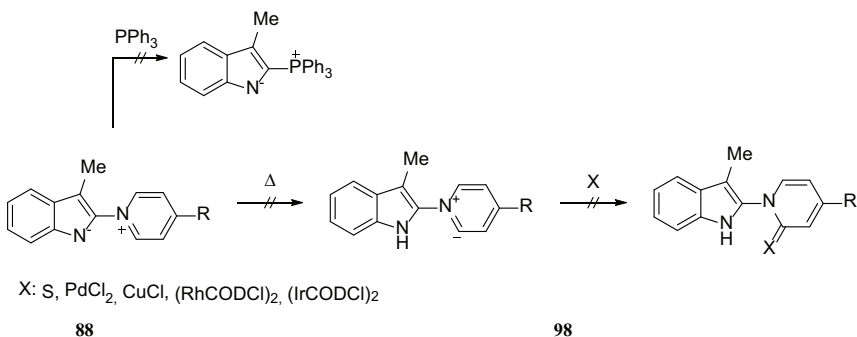
Entsprechend wurde vermutet, dass die Verbindung **91** (Schema 23) das Produkt einer Insertionsreaktion darstellt. Demzufolge reagieren zunächst 2 Äq. BuLi mit dem Salz **40c** und bilden das Carben **90**. Anschließend wird es mit Acetonitril umgesetzt, wobei das Insertionsprodukt **91** entsteht. Infolge des Austauschs des Lösungsmittels CH_3CN durch CD_3CN sollte demnach das Produkt **97** mit einem Deuterium-Atom an der α -Position des Pyridinium-Stickstoffs entstehen. Mittels-NMR-Spektroskopie wurde jedoch das Produkt **96** festgestellt, welches nur in der Additionsreaktion entstehen kann (Schema 26). Somit wurde anhand der Untersuchungsergebnisse aufgeklärt, dass die Reaktion nach dem Mechanismus der Addition des

Acetonitril-Anions und des Ylids **88c** abläuft und das Carben **90** kein Zwischenprodukt dieser Reaktion ist.



Schema 26: Additionsreaktion von Acetonitril an das Pyridinium-Salz **40c**.

Anschließend wurden weitere Versuche unternommen, das Carben des Pyridins **98** zu synthetisieren. Der Ansatz zur Herstellung des Carbens **98** durch das Erwärmen des Ylids **88** führte zur Zersetzung. Ebenso hat das Abfangen des Carbens **98** mittels Schwefel oder Übergangsmetallen zu keinem gewünschten Ergebnis geführt. Die Reaktion des Ylids **88** mit Triphenylphosphin führte ihrerseits nicht zu einem Substitutionsprodukt (Schema 27).



Schema 27: Nachweisreaktionen für das Pyridin-2-yliden gelangen nicht.

2.4 Synthese der 2-(Imidazolium-1-yl)indol-1-ide

Da die Reaktionen der Pyridinium-Indolate **88** nicht zum Erhalt der Carbene geführt haben, wurden in weiteren Untersuchungen Imidazolium-Indolate **99-106** eingesetzt. Diese wurden aus der Reaktion der Salze **64-71** sowohl mit „Amberlite IRA-96“ als auch mit Natronlauge erhalten. In den ¹H-NMR Spektren konnte in beiden Fällen das Verschwinden des NH-Signals festgestellt werden. Bei der Reaktion mit „Amberlite IRA-96“ war im ¹H-NMR-Spektrum eine geringe chemische Verschiebungsdifferenz der Protonen des Ylids **99-106** ins Hochfeld zu erkennen. Bei der Verwendung von Natronlauge als Base konnte dagegen eine starke Verschiebung der Signale ins Hochfeld registriert werden. Folglich wurde vermutet, dass bei der Reaktion des Salzes **65a** mit „Amberlite IRA-96“ das Imidazoliumhydroxid **100a**·H⁺OH⁻ entsteht. Bei der Umsetzung des

Salzes **65a** mit einer starken Base wie NaOH entsteht dagegen nur ein Ylid **100a** (Abb. 25). Somit ist für die Synthese der Ylide der Einsatz starker Basen notwendig.

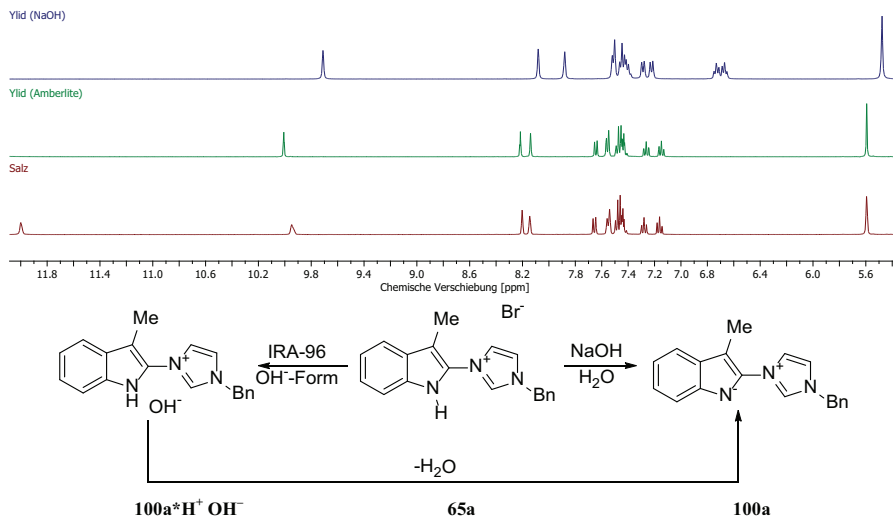
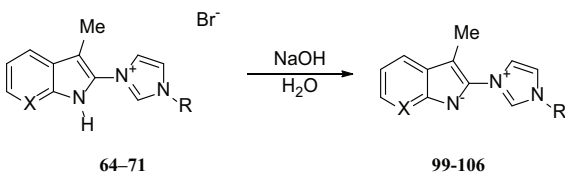
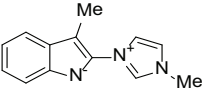
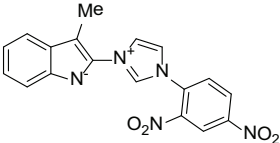
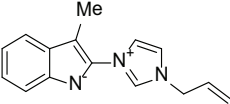
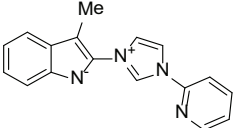
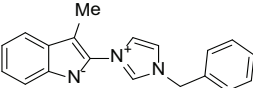
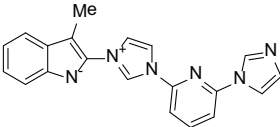
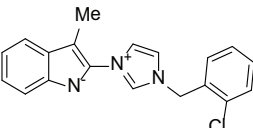
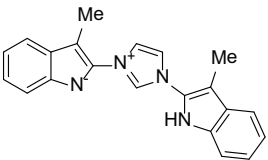
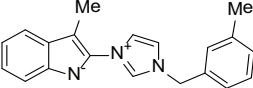
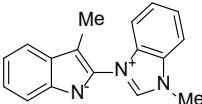
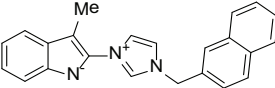
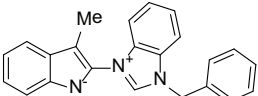


Abb. 25: Synthese von Ylid **100a**.

Stabile Ylide **99-106** konnten unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen und einer Temperatur von 0 °C in wässrigem Ethanol synthetisiert werden, jedoch konnten nicht alle von ihnen isoliert werden (Schema 28, Tabelle 4).



Schema 28: Synthese zur Darstellung von Imidazoliumindolaten **99-106**.

Nr.	Struktur	Ausbeute [%]	Nr.	Struktur	Ausbeute [%]
99a		0	101e		0
99b		0	102a		0
100a		62	102b		0
100b		79	103		84
100c		70	104a		0
100d		94	104b		0

Nr.	Struktur	Ausbeute [%]	Nr.	Struktur	Ausbeute [%]
100e		91	104c		0
100f		87	105a		92
101a		86	105b		66
101b		99	106a		0
101c		87	106b		82
101d		76			

Tabelle 4: Imidazoliumindolate 99-106.

Ylide mit aliphatischen Resten oder Resten, die einen –I-Effekt aufweisen, sowie Ylide mit einer Benzimidazol-Einheit konnten nicht isoliert werden (Tabelle 4). Obwohl das Ylid **99a** nicht isolierbar war, konnte seine Entstehung mittels NMR-spektroskopischer Titration beobachtet werden. Dabei wurde nach einer Zugabe von 0.4 Äq. NaOMe- d_3 zum Salz **64a** das vollständige Verschwinden des aciden CH-Protons im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet, wohingegen die restlichen Protonen ihre chemische Verschiebung kaum geändert haben. Bei der Zugabe von 1.0 Äq. NaOMe- d_3 zum Salz **64a** haben sich alle Protonen-Signale ins Hochfeld verschoben. Zudem konnte das Ylid **99a** mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie ebenfalls detektiert werden. Die Zugabe der Base im Überschuss führte zur Zersetzung des Ylids **99a** (Abb. 26).

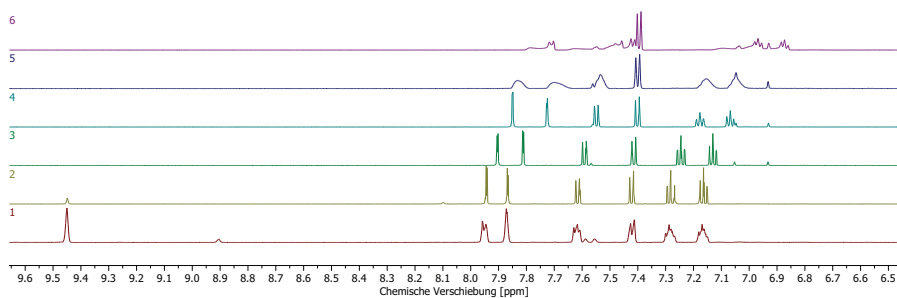


Abb. 26: Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgte Titration des Salzes **64a** mit MeONa- d_3 .

1. ohne MeONa- d_3 ; 2. mit 0.4 Äq. MeONa- d_3 ; 3. mit 0.6 Äq. MeONa- d_3 ; 4. mit 1.0 Äq. MeONa- d_3 ; 5. mit 1.6 Äq. MeONa- d_3 ; 6. mit 2.0 Äq. MeONa- d_3 .

Das isolierbare Ylid **100a** ist ein weißer Feststoff mit einem typischen Indol-Geruch. In dem ^1H -NMR-Spektrum sind im Vergleich zum Salz **65a** die Signale der Ylid-Protonen stark ins Hochfeld verschoben. Die Ursache hierfür ist die Vergrößerung der Elektronendichte des gesamten Moleküls, was zu einer großen Abschirmung der Protonen durch Elektronen führt (Abb. 27, Tabelle 5).

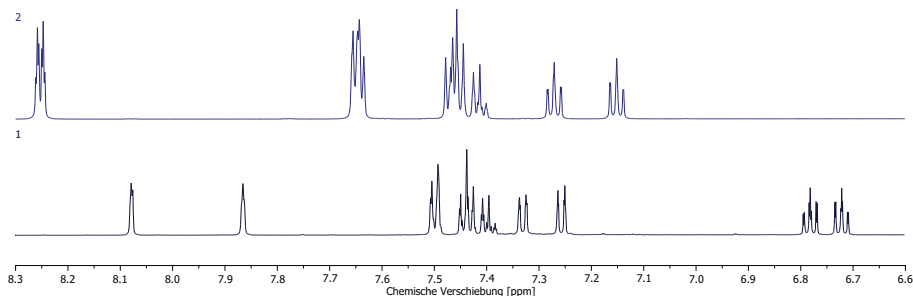


Abb. 27: Markante Unterschiede in den ^1H -NMR-Spektren von Salz **65a** (**2**) und Ylid **100a** (**1**) in DMSO- d_6 .

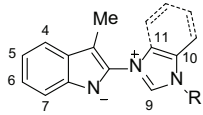
	$\Delta\delta$ [ppm] / Position	4-H	5-H	6-H	7-H	9-H	10-H	11-H
	64a – 99a*	0.07	0.10	0.11	0.02	– ¹	0.14	0.11
	65a – 100a**	0.37	0.49	0.55	– ³	0.24	0.26	0.12
	66a – 101a**	– ³	0.47	0.52	0.23	0.38	0.24	0.15
	68 – 103**	0.20	0.25	0.29	0.16	0.37	0.21 ⁴	0.21 ⁴
	69a – 104b*	0.48	0.43	0.36	0.38	– ¹	– ²	– ²
	70a – 105a**	0.27	0.38	0.44	0.15	0.38	– ²	0.13
	70b – 105b**	0.30	0.41	0.46	0.17	– ²	– ³	– ³
	71b – 106b	0.40	0.56	0.49	– ²	0.17	0.28	0.09

Tabelle 5: $\Delta\delta$ von Salz und Ylid.

* Spektren in MeOD- d_4 gemessen; ** Spektren in DMSO- d_6 gemessen.

¹ H/D-Austausch

² kein Proton

³ Überlappung des Signals

⁴ Symmetrische Struktur

Weiterhin wurde das Ylid **100a** mittels NMR-Spektroskopie bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Zunächst wurde festgestellt, dass das Signal des aciden Protons bei steigenden Temperaturen auf Grund eines H/D-Austauschs verschwand. Bei 100 °C wurde die Zersetzung der Verbindung beobachtet (Abb. 28). Das führte zur Vermutung, dass zwischen dem Ylid **100a** und dem Zersetzungsprodukt ein Carben als Intermediat gebildet werden könnte.

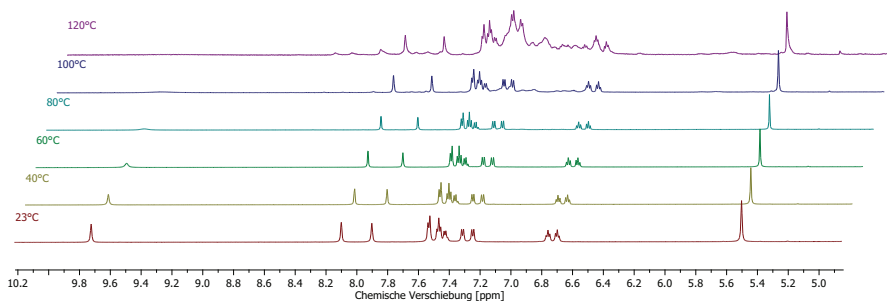


Abb. 28: Untersuchung des Ylids **100a** mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen.

Das Ylid **100a** kann als Molekül betrachtet werden, welches sowohl ein Imidazolium- als auch ein Basen-Fragment enthält, die miteinander wechselwirken können (Schema 8). Wenn diese Säure-Base-Wechselwirkung des Ylids **100a** intramolekular ist, kann sie unter anderem durch die Existenz einer starken Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem negativ geladenen Stickstoff-Atom des Indols und dem sauren Proton des Imidazols nachgewiesen werden. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde ein NOESY-NMR-Spektrum aufgenommen, welches zeigte, dass die Methyl-Gruppe räumliche Wechselwirkungen mit beiden benachbarten Protonen der Imidazol-Einheit

eingeht. Diese Erkenntnis erklärt die freie Rotation der Einfachbindung zwischen dem Indol- und dem Imidazol-Ring, sodass die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem negativ geladenen Stickstoff-Atom des Indols und dem sauren Proton des Imidazols nicht bestehen kann (Abb. 29). Somit kann der Charakter der Säure-Base-Wechselwirkung des Ylids **100a** experimentell nicht erkannt werden.

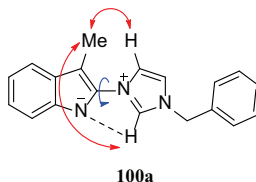


Abb. 29: *H,H*-NOESY Experiment.

Eine weitere Möglichkeit zur Feststellung der Natur der Säure-Base-Wechselwirkung des Ylids **99a** und zur Aufklärung seiner Umwandlung zum Carben erfolgte mit Hilfe einer DFT-Rechnung. Hierfür wurden die mesomeren Strukturen des Ylids **99a** in Abb. 30 dargestellt. Die Träger der negativen Ladung in den Grenzstrukturen **99a** (A–C) können in einer Säure-Base-Reaktion als Protonenakzeptoren auftreten.

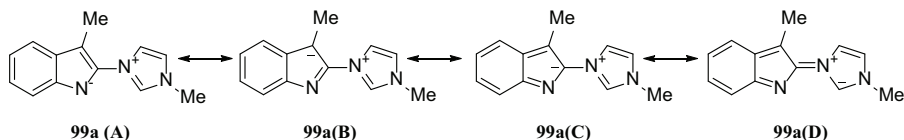
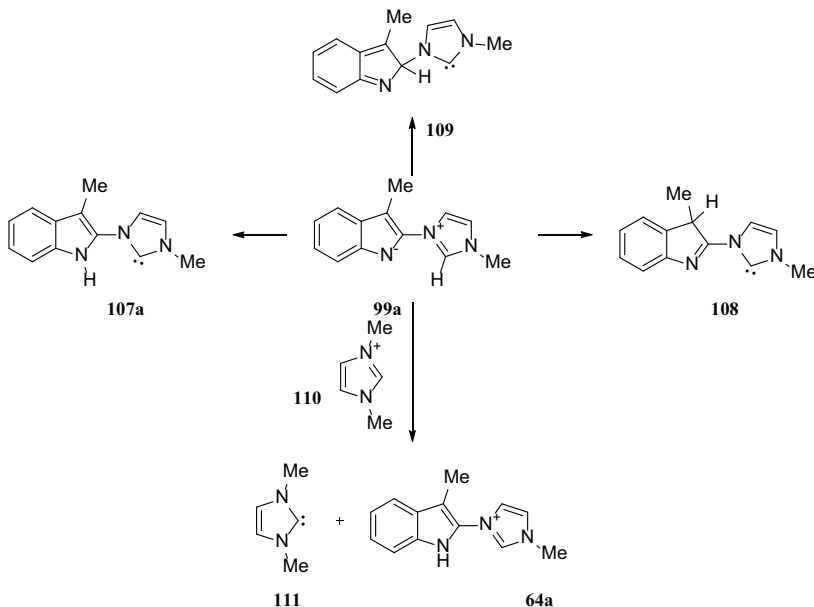


Abb. 30: Darstellung einer Auswahl an mesomeren Strukturen von **99a**.

Basierend auf den dargestellten Grenzstrukturen des Ylids **99a** können drei isomere Strukturen der dazugehörigen Carbene **107a–109** (Schema 29) vermutet werden. Mittels DFT-Rechnung wurden die Energiedifferenzen zwischen dem Ylid **99a** und den jeweiligen Carbenen **107a–109** verglichen. Während die Energiedifferenz zwischen dem Ylid **99a** und den Carbenen **108** und **109** bei 49.3 kJ/mol bzw. 130.5 kJ/mol liegt, entspricht sie beim Carben **107a** einem Wert von 4.5 kJ/mol. Dieser Wert ist um 20 kJ/mol geringer, als die aus Literatur bekannte Energiedifferenzen zwischen dem Nitron **25** und seinem Carben **26** (Kapitel 1.4, Schema 5). Die Energiedifferenz zwischen einem typischen Imidazolium-Salz **110** und seinem Carben **111**, die ebenfalls berechnet wurde, liegt dagegen bei 12 kJ/mol. Die Tatsache, dass die für die Entstehung des Carbens notwendige Base bereits ein Fragment des Ylids ist und sich in der unmittelbaren Nähe zum Reaktionszentrum befindet, führt zu einer Senkung der für die Reaktion erforderlichen Energie.

Die Ergebnisse der DFT-Rechnung bestätigen, dass das Carben **107a** im Gleichgewicht mit dem Ylid **99a** existiert, auch wenn die-NMR-Untersuchungen keinen eindeutigen Beweis hierfür geben.

Zur Aufklärung des Charakters der Säure-Base-Wechselwirkung des Ylids **99a** wurde die Aktivierungsenergie ΔG_0 für die Umwandlung des Ylids **99a** zum Carben **107a** berechnet. Die Ergebnisse liefern einen Wert von 133.0 kJ/mol. Der hohe Betrag der Aktivierungsenergie ist ein Indiz für den Ablauf einer intermolekularen Umwandlung, was jedoch nicht direkt bewiesen werden kann.



Schema 29: Ergebnisse der DFT-Rechnungen für **99a** \rightarrow **107a**, $\Delta G^0 = 4.5$ kJ/mol, **99a** \rightarrow **108**, $\Delta G^0 = 49.3$ kJ/mol, **99a** \rightarrow **109**, $\Delta G^0 = 130.5$ kJ/mol; **110** \rightarrow **111** $\Delta G^0 = 11.9$ kJ/mol.

Des Weiteren wurde das HOMO-LUMO-Profil des Carbens **107a** berechnet. Das überraschende Ergebnis war, dass das sp^2 -Orbital des Carbens nicht dem HOMO, sondern dem HOMO-2 entspricht. Außerdem ist das „freie“ p -Orbital des Carben-Kohlenstoffs mit Elektronen besetzt, was den bisher gültigen Modellvorstellungen von Singulettcarbenen widerspricht. In diesem Fall kann angenommen werden, dass der mesomeren Struktur des Carbens mit zwei negativen Ladungen am gleichen Kohlenstoffatom durchaus ein gewisses Gewicht zukommt, und es kann mit der Literatur^[71, 74] unterstützt werden (Abb. 31).

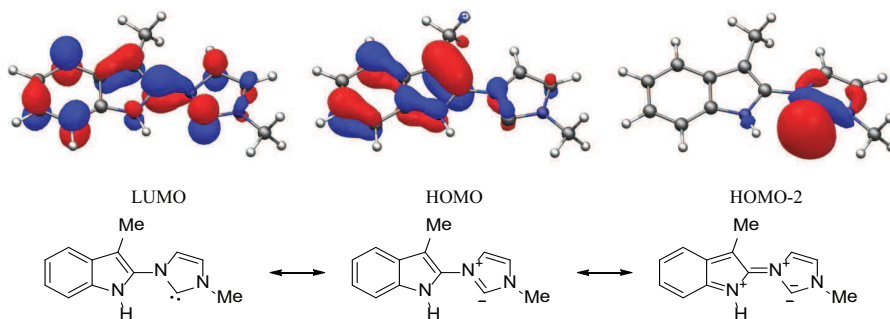
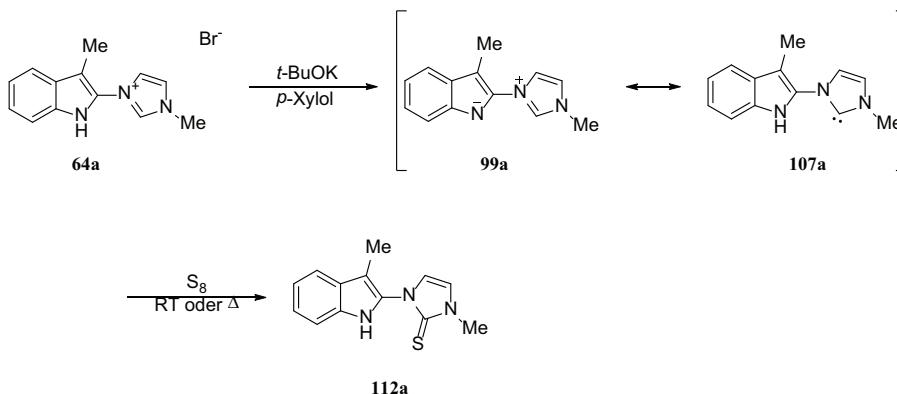


Abb. 31: HOMO-LUMO-Profil und Grenzstrukturen des Carbens **107a**.

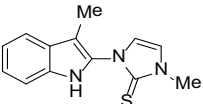
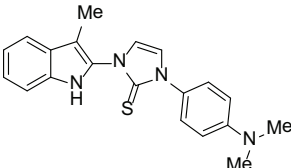
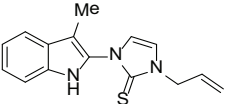
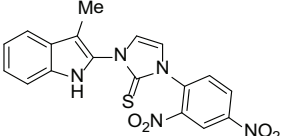
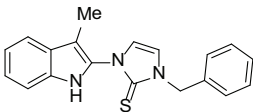
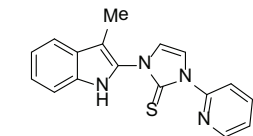
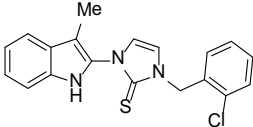
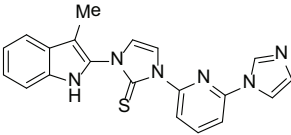
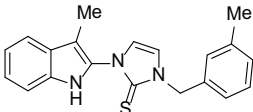
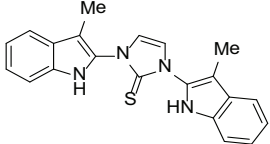
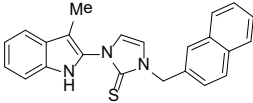
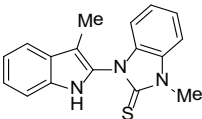
2.7 Reaktionen der 2-(Imidazolium-1-yl)indol-1-ide

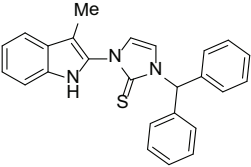
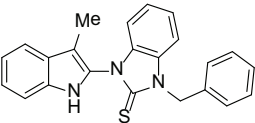
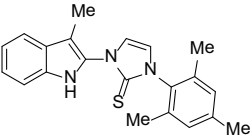
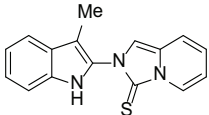
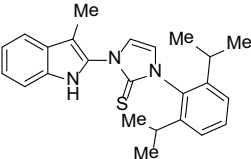
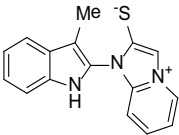
Zur Überprüfung der Existenz der Ylid-Carben-Tautomerie wurde das Ylid **99a** mit dem Salz **64a** und *t*-BuOK unter Zugabe von Schwefel in *p*-Xylol umgesetzt. Für den Fall, dass das Ylid **99a** im Gleichgewicht mit dem Carben **107a** steht, findet eine Reaktion des Carbens mit dem Schwefel unter Bildung des Thions **112a** statt (Schema 30). Die aufgestellte Vermutung konnte durch das Experiment bestätigt werden, weil das Thion **112a** mit einer Ausbeute von 57 % bei Raumtemperatur bzw. 83 % im siedenden *p*-Xylol synthetisiert wurde.



Schema 30: Reaktion des Ylids **99a** mit Schwefel.

Insgesamt sind die Thione **112** gelbliche oder gelbe Feststoffe ohne einen charakteristischen Geruch, die in dieser Arbeit auf drei unterschiedlichen Wegen mit einer guten Ausbeute hergestellt wurden (Tabelle 6).

Nr.	Struktur	Ausbeute [%]	Nr.	Struktur	Ausbeute [%]
112a		83 ^A 53 [*]	112j		54 ^B
112b		74 ^A	112k		0 ^{A, C}
112c		96 ^B	112l		79 ^C
112d		95 ^B	112m		59 ^C
112e		90 ^B	112n		70 ^B
112f		94 ^B	112o		38 ^A

Nr.	Struktur	Ausbeute [%]	Nr.	Struktur	Ausbeute [%]
112g		62 ^B	112p		75 ^A
112h		0 ^B	112q		88 ^B
112i		100 ^B	112r		0 ^{A-C}

* Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

Tabelle 6: Thione **112**. Synthesemethoden: A. Salz mit *t*-BuOK in *p*-Xylol; B. Ylide; C. Salz mit *t*-AmOK in THF.

Methode A wurde für die Synthese der Thione aus instabilen Yliden angewendet. Dabei wurde ein Gemisch aus einem Imidazolium-Salz, Schwefel und *t*-BuOK als Base in siedendem *p*-Xylol umgesetzt (Kapitel 4.4). Nach dieser Methode erfolgte auch die Herstellung des Thions **112a**.

Nach der Methode B erfolgte die Synthese der Thione aus stabilen Yliden (Tabelle 4) durch ihre Umsetzung mit Schwefel in siedendem *p*-Xylol.

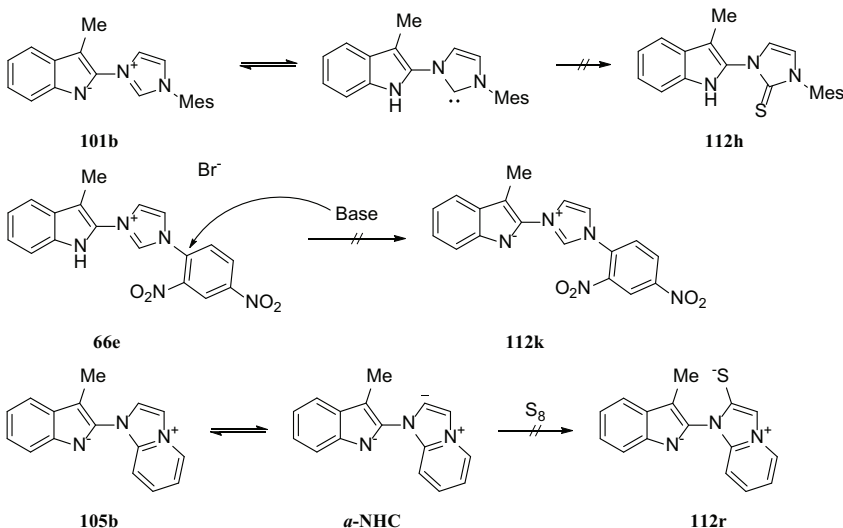
Methode C wurde bei den Imidazolium-Salzen **67a, b** eingesetzt, die bei der Reaktion nach der Methode A nicht reagiert haben. Zum Gemisch aus Imidazolium-Salz **67** und Schwefel in abs. THF wurde in Toluol gelöstes *t*-AmOK bei 0 °C tropfenweise hinzugegeben, wobei die Schlenktechnik angewendet wurde.

Doch die verwendeten Methoden zur Herstellung der Thione **112** haben ihre Grenzen:

So konnte das Thion **112h** aus dem Ylid **101b** entweder auf Grund der geringen Reaktivität des Ylids **101b** oder wegen schneller Zersetzung des isomeren Carbens als Intermediat nicht synthetisiert werden.

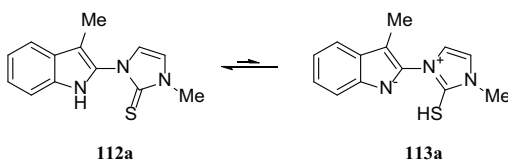
Bei dem Versuch, das Thion **112k** zu erhalten, färbte sich die Lösung bei der Zugabe der Base zum Imidazolium-Salz **66e** rot. Das kann dadurch erklärt werden, dass die Base nicht den Imidazolium-Ring, sondern den elektrophilen Dinitrophenyl-Ring attackiert und zu seiner Zersetzung führt.

Das Ylid **105b** besitzt kein Proton an der zweiten Position des Imidazols, weshalb die Ylid-Carben-Tautomerie nicht möglich ist. Jedoch erschien die Umwandlung des Ylids **105b** in das α -NHC wahrscheinlich. Das Erwärmen des Ylids **105b** mit Schwefel führte dennoch zu keinem Wunschprodukt **112r** (Schema 32).



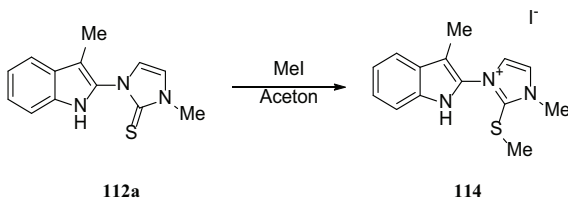
Schema 32: Einschränkungen der Thion-Synthesen **112**.

In allen Thionen **112** befindet sich eine Thio-Gruppe und eine Amino-Gruppe des Indols in räumlicher Nähe. Aus diesem Grund können sie im Gleichgewicht mit den Thiolen **113** stehen. Die gemessenen IR-Spektren zeigen keine Signale in dem für ein Thiol charakteristischen Bereich von 2550-2600 cm^{-1} , jedoch im Bereich der Wellenzahl von 3200 cm^{-1} , die den NH-Schwingungen eines Indols entspricht. Somit liegt das Gleichgewicht stark auf der Seite der Thione **112** (Schema 33).



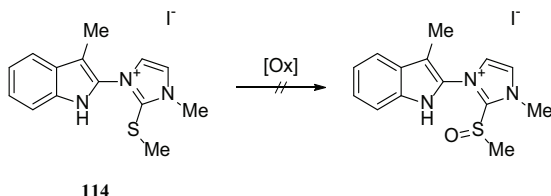
Schema 33: Gleichgewicht zwischen **112a** und **113a**.

Anhand des Thions **112a** wurden anschließend die chemischen Eigenschaften der synthetisierten Thione **112** im Allgemeinen untersucht. Das Thion **112a** wurde durch Iodmethan in Aceton alkyliert und das Produkt **114** mit einer quantitativen Ausbeute erhalten (Schema 34).



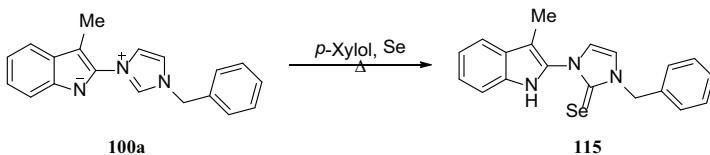
Schema 34: Alkylierung des Thions **112a**.

Ebenso ist die Darstellung von Sulfonen und Sulfoxiden möglich. Diese funktionellen Gruppen bieten zahlreiche Möglichkeiten für Folgereaktionen. Zum Beispiel werden auf Grund der nukleofugen Eigenschaften Substitutionsreaktionen^[75] oder Metallinsertionsreaktionen ermöglicht^[76-77]. Dafür wurde versucht, Thion **114** mit H₂O₂, AcOOH oder *t*-BuOOH zu oxidieren. In allen Fällen konnte nur das Edukt zurückgewonnen werden (Schema 35).



Schema 35: Versuchte Oxidation des Salzes **114**.

Ähnlich dem Schwefel reagieren Carbene mit Selen. Auf Grund seiner Toxizität^[78] wurde die Reaktionsfähigkeit des Ylids **100a** mit Selen nur anhand eines Beispiels untersucht. Die Synthese des Produkts Selenon **115** aus dem Ylid **100a** erfolgte nach der Methode B (Thionsynthese) mit einer Ausbeute 94 % (Schema 36). Folglich weicht die Reaktionsfähigkeit der Ylide mit Selen nicht von der mit Schwefel ab.

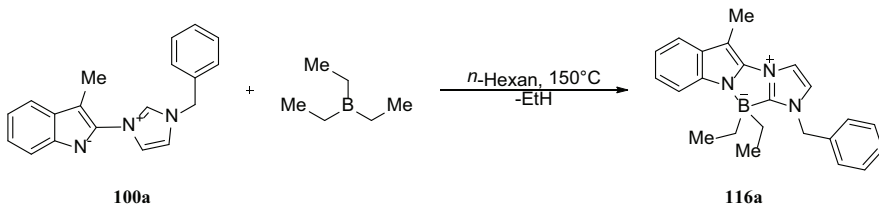


Schema 36: Darstellung von Selenon **115**.

Die bereits diskutierten DFT-Rechnungen zeigen, dass das isomere Carben des Ylids **99a** mit mehreren mesomeren Strukturen repräsentiert werden kann (Kapitel 2.3, Abb. 31), und dass in einer dieser Strukturen das Carben-Kohlenstoff über zwei negative Ladungen verfügt. Demgemäß kann

sowohl der Carben-Kohlenstoff als auch das gesamte Molekül als ein ambidentes Nukleophil betrachtet werden. Als nächster Schritt sollte deshalb eine Reaktion durchgeführt werden, in der das ambidente nukleophile Verhalten des Carbens beobachtet werden kann. Am deutlichsten könnte die Natur dieses Carbens bei seiner Umsetzung mit einem Biselektrophil veranschaulicht werden. Als passender Reaktionspartner für das untersuchte Carben könnte sich Bortrifluorid herausstellen. Dieses Molekül besitzt bereits ein freies Orbital und kann durch Abgabe eines Fluorid-Anions ein weiteres freies Orbital zur Verfügung stellen. Die Umsetzung des Ylids **100a** mit BF_3 führte auch bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen zu keinem Wunschergebnis.

Die Wiederholung der Reaktion mit BEt_3 als Biselektrophil bei 150°C unter Druck ergab schließlich das Zielprodukt **116a** (Schema 37). Entsprechend dem BF_3 stellt das BEt_3 erst bei einer Abspaltung eines Substituenten das zweite freie Orbital zur Verfügung. Jedoch ist im Gegensatz zum HF Ethan (Et-H) ein neutrales Molekül und nicht bestrebt, das Ylid **100a** zu attackieren.



Schema 37: Synthese des neuen heterocyclischen Ringsystems **116a**.

Der Aufbau des Moleküls **116a** wurde mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -, ^{15}N -NMR-Spektroskopie und H , H -COSY-, H , C -HSQC-, H , C - H , N -HMBC-Untersuchungen aufgeklärt. Es wurde bewiesen, dass das Molekül **116a** nur zwei CH_2 -Gruppen (^1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie) enthält und das Bor-Atom sich zwischen dem Indol-Stickstoff und dem Carben-Kohlenstoff-Atom (H , C - H , N -HMBC-Spektroskopie) befindet (Abb. 32).

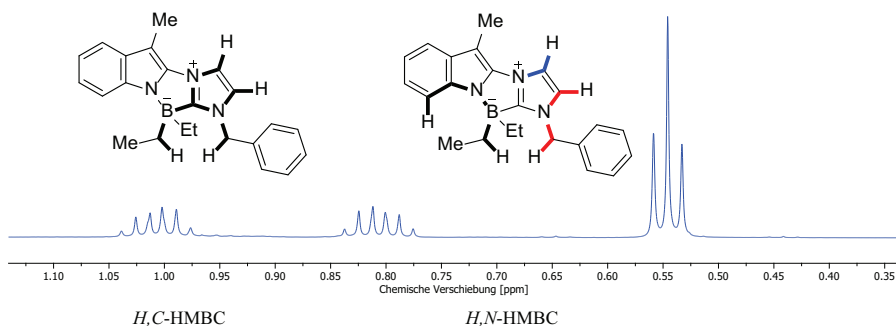


Abb. 32: Strukturaufklärung für das Boran **116a** mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und H , C - H , N -HMBC-Untersuchungen.

Mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse konnte die Struktur des Borans **116a** vollständig aufgeklärt werden. Der Torsionswinkel zwischen dem Indol- und dem Imidazol-Ring C(11A)-N(4)-C(4A)-N(10) beträgt $-3.99(15)^\circ$, was den nichtplanaren Aufbau des Diazaborol-Rings belegt. Die Bindungslänge zwischen dem Bor-Atom und dem Carben-Kohlenstoff-Atom liegt bei $1.652(2) \text{ \AA}$ und ist damit länger als die Bindung zwischen dem Bor-Atom und dem Kohlenstoff-Atom der Ethyl-Gruppe mit $1.615(2) \text{ \AA}$. Der Bindungsabstand zwischen dem Bor- und dem Stickstoff-Atom beträgt $1.587(2) \text{ \AA}$. Die Bindungslänge des Bor-Atoms mit dem Carben-Kohlenstoff-Atom entspricht der, aus der Literatur bekannten, Bor-Kohlenstoff-Bindungslänge (Abb. 33, Kapitel 5.3)^[79-80].

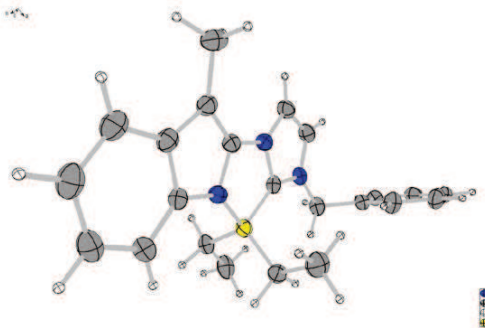
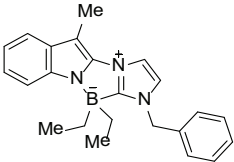
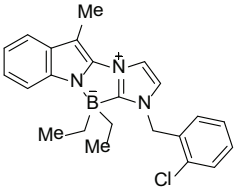
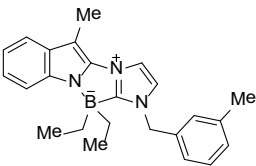
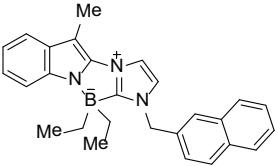
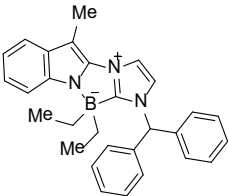
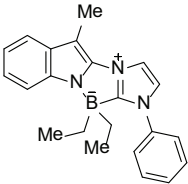


Abb. 33: ORTEP-Plot von Boran **116a**.

Die Methode zur Synthese des Borans **116a** wurde für die Synthese weiterer Verbindungen **116–120** verwendet (Tabelle 7). Bei Yliden mit einem aliphatischen Rest oder auch mit einem Benzimidazol-Anteil als Molekülfragment hat sich jedoch kein Boran-Addukt ergeben. Die Ursachen hierfür sind nicht geklärt.

Daneben wurden die Ylide **100–106** mit weiteren Borderivaten umgesetzt. BPh_3 ergab das Produkt **120**, mit BH_3 , BBr_3 , B(OMe)_3 , $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ und 9-BBN konnten jedoch keine Borane synthetisiert werden.

Alle hier beschriebene Borane sind kristalline Feststoffe mit weißlicher bis gelblicher Farbe, die im UV-Spektrum die maximale Absorption im Bereich von 240 nm zeigen. Alle Borane besitzen ein gemeinsames Merkmal: ein schwer detektierbares Kohlenstoff-Atom in direkter Nachbarschaft zum Bor-Atom.

Nr.	Struktur	Ausbeute [%]	λ_{max} [nm]
116a		67	241
116b		65	240
116c		31	242
116d		67	240
116e		84	240
117a		29	240

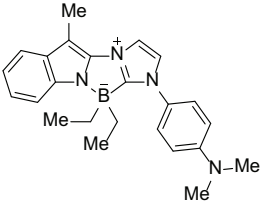
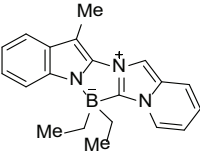
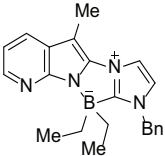
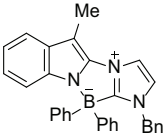
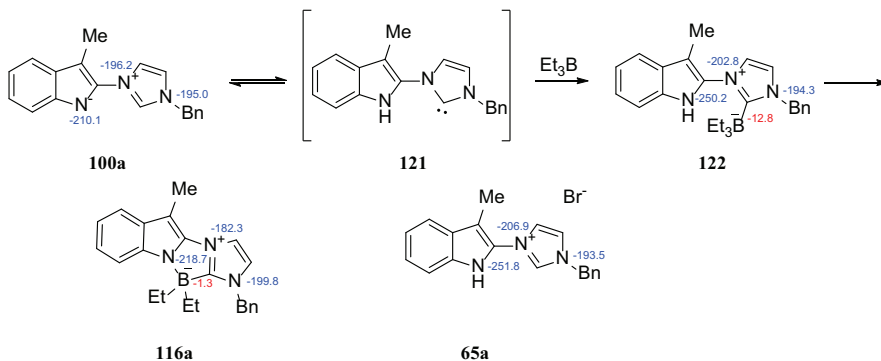
Nr.	Struktur	Ausbeute [%]	λ_{\max} [nm]
117b		78	313
118		63	239
119		78	309
120		45	241

Tabelle 7: Borane 116–120.

Die erhaltenen Borane **116–120** entsprechen einer vor dieser Arbeit unbekannten Klasse der Diazaborole. In erster Linie ist der Synthesemechanismus dieser Verbindungen von Interesse. Die Reaktion zwischen Triethylboran und Ylid **100a** wurde auch mittels-NMR-Spektroskopie beobachtet (Schema 38) und die Bildung des Intermediats **122** detektiert (Abb. 34). Um den Mechanismus der Reaktion zu verstehen, ist es wichtig zu wissen, ob das BEt_3 zuerst das Stickstoff-Atom des Indol-Fragments **100a** oder das Kohlenstoff-Atom des Carbens **121** angreift. Die Ergebnisse der NMR-Messungen verdeutlichen, dass das BEt_3 ausschließlich das Kohlenstoff-Atom des Carbens **121** unter Bildung des Intermediats **122** angreift. Der Stickstoff des Indol-Fragments zeigt im ^{15}N -NMR-Spektrum ein Signal bei -250.2 ppm, was der chemischen Verschiebung des gleichen Stickstoffs im Salz **65a** entspricht. Das bedeutet, dass an den Stickstoff des Indol-Fragments im Intermediat **122** ein Proton gebunden ist und der Angriff des BEt_3 ausschließlich am Kohlenstoff-Atom des Carbens **121** erfolgen kann.



Schema 38: Untersuchung des Synthesemechanismus der Borane **116**–**120** mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -, ^{15}N -NMR-Spektroskopie.

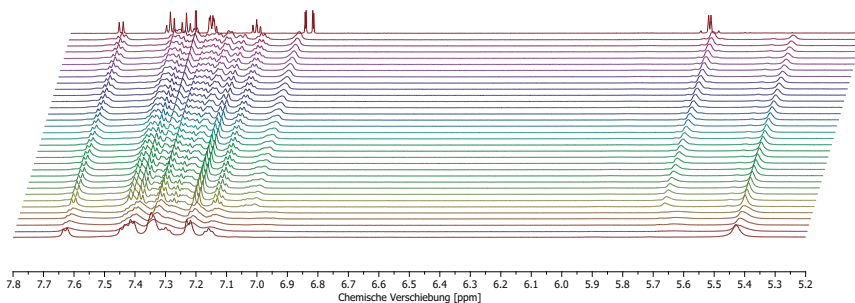
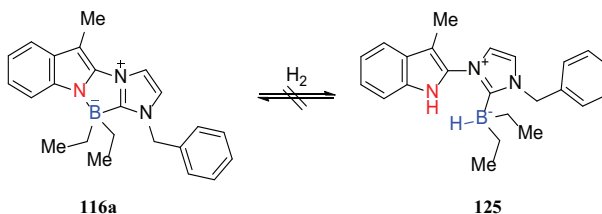


Abb. 34: Beobachtung des Reaktionsverlaufs zu Boran **122** mittels ^1H -NMR-Spektroskopie.

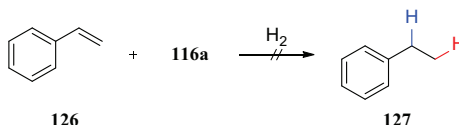
Ferner wurde das chemische Verhalten der Borane mit Basen und Säuren untersucht. Es wurde gezeigt, dass sie unabhängig von der Reaktionstemperatur weder mit Basen noch mit Säuren reagieren, was als Nachweis für ihre hohe Stabilität dient.

Daneben wurde vermutet, dass das Carben-Boran-Addukt **116a** (CBA) sich als frustriertes Lewis-Paar^[80-85] verhalten kann. In dem Fall sollte CBA **116a** mit Wasserstoff reagieren. Die Durchführung der Reaktion im Autoklav bei 110 °C führte allerdings nicht zum Produkt **125** (Schema 39).



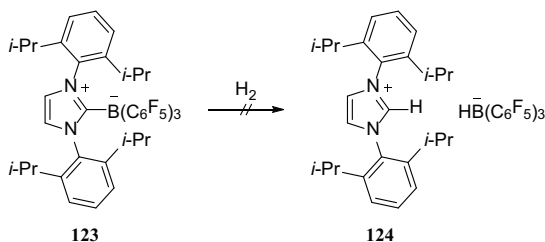
Schema 39: Keine Reaktion des Borans **116a** mit Wasserstoff.

Zur Überprüfung des gefundenen Ergebnisses wurde die Reaktion bei gleichen Bedingungen unter Zugabe von Styrol wiederholt. Die Vermutung bestand darin, dass sich das Carben-Boran-Addukt **116a** (CBA) als frustriertes Lewis-Paar verhält, sich jedoch beim Öffnen des Autoklaven das Gleichgewicht verschiebt und das CBA das Wasserstoff-Molekül wieder abgibt. Anhand des Styrols, welches in der Lage wäre dem CBA **116a** das Wasserstoff-Molekül zu entreißen, könnte das Produkt **125** bestätigt werden. Die Analyse des Reaktionsgemischs beinhaltete jedoch reine Ausgangsstoffe (Schema 40).



Schema 40: Hydrierung des Styrols.

Auch CHASE zeigte, dass das CBA: IDipp/B(C₆F₅)₃ **123** keine Wechselwirkungen mit dem Wasserstoff-Molekül einging (Schema 41)^[80].



Schema 41: Keine Reaktion zwischen IDipp/B(C₆F₅)₃ **123** und Wasserstoff.

Schließlich wurde das CBA **116a** mit UV-Licht 30 Min. lang in Chloroform bestrahlt und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Überraschenderweise haben sich die Spektren vor und nach der Bestrahlung kaum verändert, mit Ausnahme des C-3-Signals des Indol-Rings, welches vollständig verschwand (Abb. 35, Abb. 36).

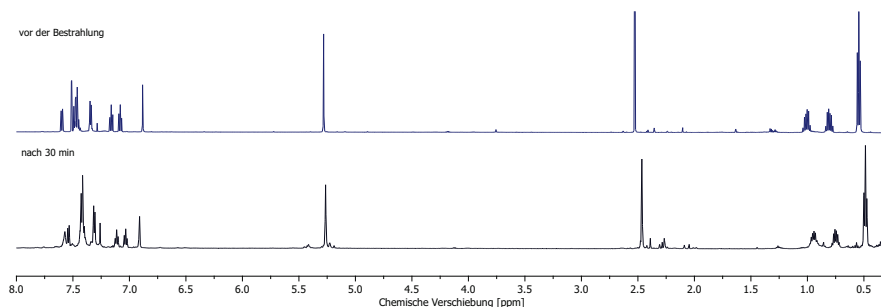


Abb. 35: ^1H -NMR-Spektrum von **116a** vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht.

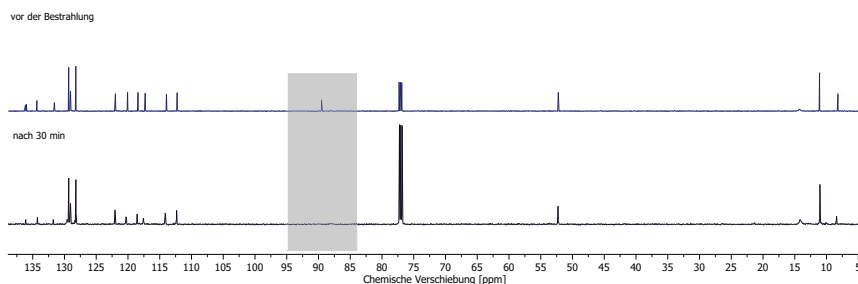
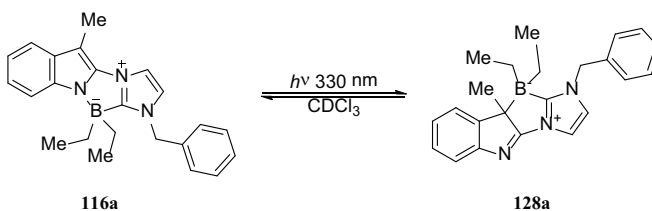


Abb. 36: ^{13}C -NMR-Spektrum von **116a** vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht.

Das Verschwinden des C-3-Signals im ^{13}C -NMR-Spektrum kann nur durch die Entstehung einer Bindung zwischen dem Kohlenstoff-Atom in der dritten Position des Indols und dem Bor-Atom erklärt werden. Die gesamte Analyse mittels NMR-Spektroskopie führte zur Aufklärung der molekularen Struktur des Borans **128a** (Schema 42). Das Produkt **128a** ist jedoch nicht stabil und reagiert auch bei niedrigen Temperaturen vollständig zu CBA **116a** zurück. Deshalb konnte die Verbindung **128a** nicht mit weiteren Analysemethoden untersucht werden.



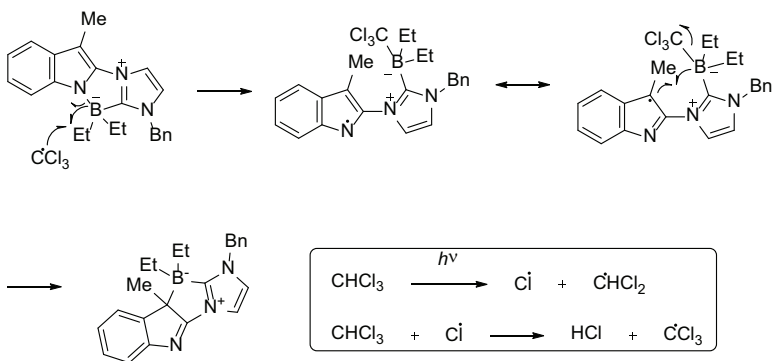
Schema 42: Umlagerung des Borans **116a**.

Anschließend sollte der Reaktionsmechanismus der CBA **116a**-Isomerisierung zum Boran **128a** verstanden werden. Zunächst wurde geprüft, ob die Reaktion auch in weiteren Lösungsmitteln wie $\text{THF}-d_8$, C_6D_6 und CD_2Cl_2 verlaufen kann. In diesen Lösungsmitteln konnte die Bildung des

Borans **128a** nicht festgestellt werden. Unter UV-Strahlung können im Reaktionsgemisch mit Chloroform freie Radikale entstehen, was bei den anschließend verwendeten Lösungsmitteln nicht der Fall ist. Zur Feststellung, ob freie Radikale des Chloroforms^[86] den Reaktionsablauf bewirken, wurde die Reaktion unter Zusatz des Radikalfängers Hydrochinon^[87] durchgeführt. Es entstand kein Produkt **128a**, was den radikalischen Charakter der Reaktion nahelegt.

Daraufhin wurde statt der Ausgangsverbindung **116a** das Boran **120** mit zwei Phenylgruppen im Molekül bei gleichen Reaktionsbedingungen in Chloroform mit UV-Licht bestrahlt. Die Reaktion führte zu keinem Produkt, was die Annahme, dass die Phenylgruppen den Angriff der B-N-Bindung durch das Radikal sterisch hindern, bestätigt.

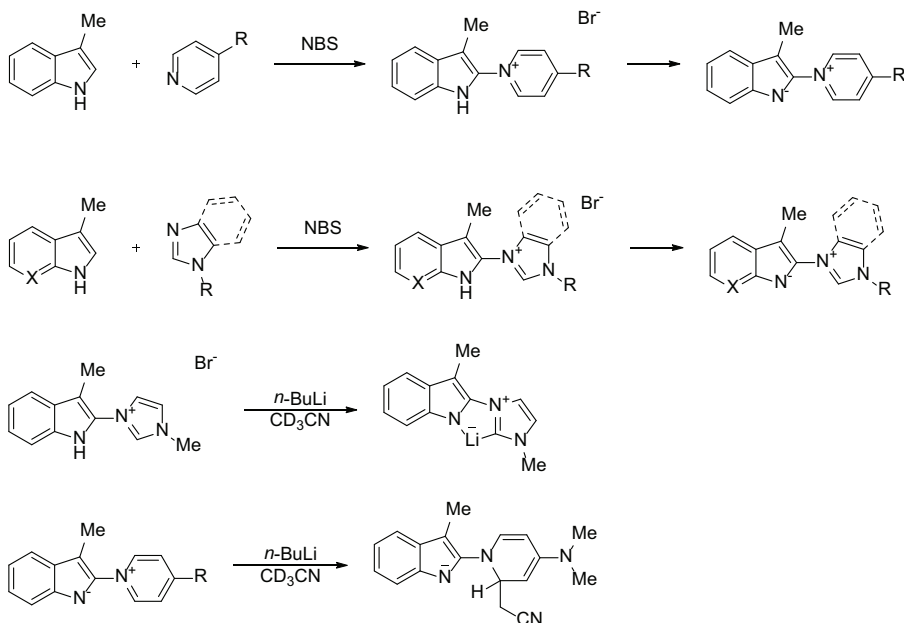
Die gesammelten Untersuchungsergebnisse lassen die Formulierung des folgenden Mechanismus‘ zu (Schema 43). Durch die UV-Strahlung entsteht aus Chloroform ein Trichlormethyl-Radikal, welches mit dem Boran **116a** reagiert. Das entstehende Intermediat, in dem das ungepaarte Elektron im Indol-Ring delokalisiert ist, kann wieder mit dem Bor-Atom intramolekular wechselwirken und das Produkt **128a** bilden.



Schema 43: Vorgeschlagener Umlagerungsmechanismus.

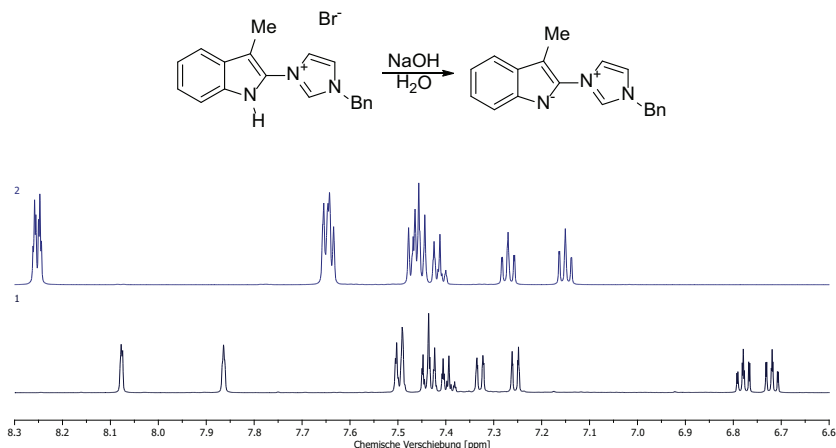
3 Zusammenfassung

Die hier erstellte Arbeit basiert auf der Synthese und den Untersuchungen neuartiger Indol-*N*-Ylide und ihrer Umsetzung zu Carbenen. Zu diesem Zweck wurde eine Methode zur Herstellung von 2-Pyridinium- sowie 2-Imidazolium-Indolsalzen entwickelt, wobei in einer Reihe von chemischen Experimenten die Grenzen dieser Methode ausfindig gemacht wurden. Weiterhin wurde das chemische Verhalten der aciden Protonen dieser Salze untersucht und die höhere Aktivität des NH-Protons festgestellt. Ferner wurde versucht, aus beiden Salzen durch ihre Umsetzung mit BuLi Carben-Lithium-Addukte zu erhalten, was jedoch nur im Fall der Imidazolium-Salze gelang. Die Pyridinium-Salze ergaben dagegen unerwartete Additionsprodukte. Imidazolium-Indolate können darüber hinaus im Gegensatz zu den Pyridinium-Indolaten zu Carbenen umgewandelt werden, was zusätzlich durch DFT-Rechnungen untermauert werden konnte.

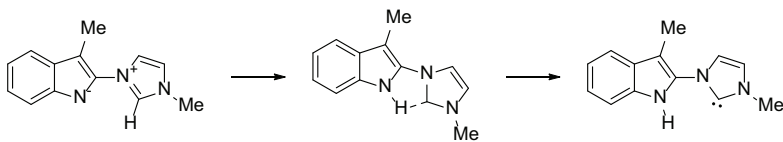


Die Umsetzung der Indol-Salze mit NaOH oder „Amberlite IRA-96“ führte zur Entstehung von *N*-Yliden. Doch die Methode der Synthese von *N*-Yliden aus der Reaktion der Indol-Salze mit starken Basen hatte ebenfalls Einschränkungen. Zum Beispiel führte die Verwendung einer starken Base für die Synthese der Pyridinium-Indolate zur Öffnung des Pyridin-Rings. Im Falle der Imidazolium-Indolate konnten keine Ylide mit einem aliphatischen Rest oder mit einem Benzimidazol-Fragment isoliert werden.

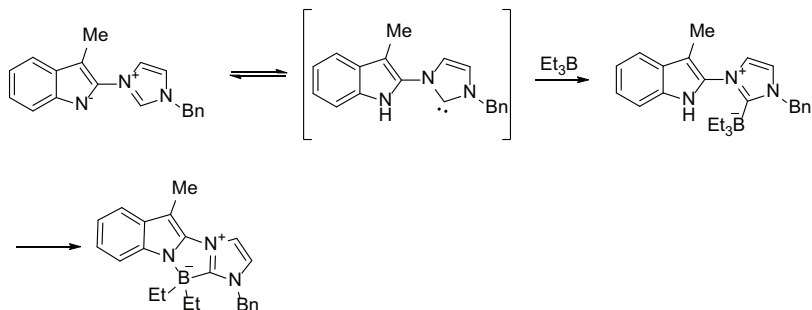
Der Vergleich aller erhaltenen *N*-Ylide mit ihren Ausgangssalzen mittels NMR-Spektroskopie zeigt deutliche Unterschiede. Die Signale der Ylid-Protonen und der Kohlenstoff-Atome in der dritten Position des Indols sind stark ins Hochfeld verschoben, was auf eine Vergrößerung der Elektronendichte hinweist.



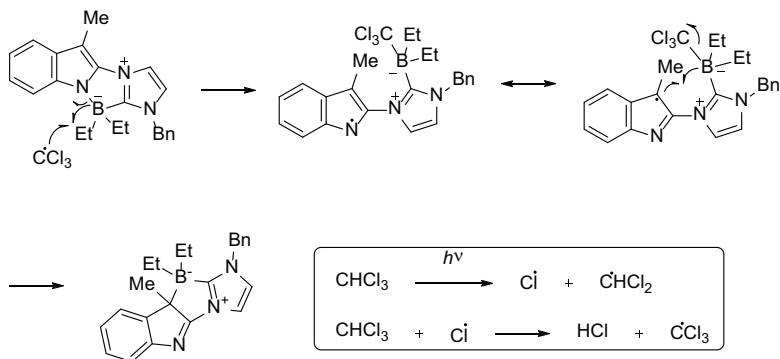
Das Erwärmen der Imidazolium-Indolate führte zur Entstehung von Carbenen. Die DFT-Rechnungen zeigten einen 5-gliedrigen Übergangszustand der Umwandlung des Ylids zum Carben. Die Existenz der Carbene wurde durch ihre Umsetzung mit Schwefel oder Selen und die Untersuchungen der erhaltenen Reaktionsprodukte nachgewiesen. Die diskutierten Carbene können als Bisnukleophile betrachtet werden, sodass ihre Wechselwirkungen mit einem Biselektrophil angeschaut wurden. Für die Rolle des Elektrophils wurde Triethylboran als synthetisches Äquivalent zum Synthon BR_2^+ ausgesucht. Das Reaktionsprodukt, ein Carben-Boran-Addukt (CBA), besitzt darüber hinaus ein neues heterozyklisches 1,2,4-Diazaborol-Ringsystem.



Die Untersuchungen des Reaktionsmechanismus des CBA aus Yliden mittels-NMR-Spektroskopie zeigten, dass Ylide zunächst zu Carbenen und erst danach mit Boranen zu Triethylboran-Intermediaten reagieren. Bei einer anschließenden Abspaltung des Ethans entsteht das Endprodukt CBA.



Carben-Boran-Addukte reagieren weder mit Basen noch Säuren und können darüber hinaus nicht hydriert werden. Dafür führt die Aktivierung der CBA durch UV-Strahlung zu Isomeren. Die Isomerisierungsreaktion verläuft vermutlich nach einem reversiblen, radikalischen Reaktionsmechanismus und kann durch Radikalfänger wie Hydrochinon verhindert werden.



4 Experimenteller Teil

4.1 Synthetische und analytische Methoden

Schmelzpunkte und DSC:

Die Schmelzpunkte wurden mittels dynamischer Differenzkalorimetrie mit einem Kalorimeter „DSC 6“ der Firma PERKIN-ELMER bestimmt.

NMR-Spektroskopie:

Für die Aufnahme von-NMR-Spektren wurden die Geräte „Avance 400 MHz“ und „Avance III 600 MHz“ mit einer Protonenfrequenz von 400 bzw. 600 MHz der Firma BRUKER verwendet. Die chemische Verschiebung δ in den Spektren wurde in ppm angegeben. Als deuterierte Lösungsmittel wurden Deuterodimethylsulfoxid (DMSO- d_6), Deuteriochloroform (CDCl_3) oder Deuteroacetonitril (CD_3CN) benutzt. Als interner Standard für die Aufnahme von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren diente das Signal des entsprechenden Lösungsmittels: DMSO- d_6 : $\delta = 2.50$ ppm (^1H), 39.7 ppm (^{13}C), CDCl_3 : $\delta = 7.26$ ppm (^1H), 77.0 ppm (^{13}C), CD_3CN : 1.94 ppm (^1H), 1.32 ppm (^{13}C), oder Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$ ppm). Wenn nicht anders angegeben, wurden die-NMR-Spektren bei Raumtemperatur gemessen.

^1H -NMR: Die erhaltenen ^1H -NMR-Spektren (400 bzw. 600 MHz) wurden unter Annahme einer Kopplungsaufspaltung erster Ordnung ausgewertet. Die Kopplungskonstanten $J_{\text{H,H}}$, $J_{\text{H,C}}$ und $J_{\text{H,N}}$ sind in Hertz (Hz) angegeben. Folgende Abkürzungen kennzeichnen die Multiplizitäten: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett eines Dubletts usw., t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett, br. = deutlich verbreitertes Signal (z. B. br. s = breites Singulett).

^{13}C -NMR: Die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte ^1H -breitbandentkoppelt mit einem Viertel der Senderfrequenzleistung für die Protonenresonanz (100 bzw. 150 MHz). Mit Hilfe der DEPT-135-Methode ($\theta = 135^\circ$) konnten die Signalmultiplizitäten bestimmt werden. Dabei sind primäre und tertiäre Kohlenstoffatome mit „+“, sekundäre mit „-“ und quartäre Kohlenstoffatome mit „0“ gekennzeichnet worden.

^{15}N -NMR: Es wurden in einigen Fällen ^{15}N -NMR-Spektren mit einer Senderfrequenz von 61 MHz am Spektrometer „Avance III 600 MHz“ aufgenommen. Dabei diente Nitromethan als interner Standard ($\delta = 0.0$ ppm).

^{11}B -NMR: Es wurden in einigen Fällen ^{11}B -NMR-Spektren mit einer Senderfrequenz von 128 MHz bzw. 193 MHz am Spektrometer „Avance III 600 MHz“ aufgenommen. Dabei diente Bortrifluorid-Diethylether-Komplex als interner Standard ($\delta = 0.0$ ppm).

⁷Li-NMR: Es wurden in einigen Fällen ⁷Li-NMR-Spektren mit einer Senderfrequenz von 233 MHz am Spektrometer „Avance III 600 MHz“ aufgenommen. Dabei diente LiBr als interner Standard ($\delta = 0.0$ ppm).

Die Strukturaufklärung der Verbindungen wurde anhand der zweidimensionalen Spektren ausgewählter Beispielsverbindungen mittels *gs-H,H*-NOESY, *gs-H,H*-COSY, *gs*-HSQC und *gs*-HMBC durchgeführt. Aus Analogiebeziehungen konnte auf die Struktur restlicher Verbindungen geschlossen werden.

Infrarotspektroskopie:

Die IR-Spektren wurden im Wellenzahlenbereich von 400 bis 4000 cm⁻¹ mit dem FT-IR-Spektrometer „Alpha-T“ der Firma BRUKER gemessen.

UV/Vis-Spektroskopie:

Mit einem JASCO Spektrophotometer „V-650“ mit thermostatisierter Küvettenhalterung wurden UV-Spektren gemessen.

Massenspektrometrie:

Die Massenspektren wurden mit einem VARIAN Massenspektrometer „320-MS TQ“ mit drei Quadrupolen verbunden mit einem VARIAN Gaschromatographen „450-GC“, gemessen. Dabei wurden die Proben mittels Direkteinlass (DIP) dem Massenspektrometer zugeführt. Die Analytsubstanz wurde durch Elektronenstoß (EI mit 20 oder 70 eV) ionisiert.

Hochaufgelöste Massenspektrometrie:

Die hochaufgelösten Massenspektren (HR-MS) wurden am Massenspektrometriezentrum des Instituts für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover aufgenommen. Die hochaufgelösten ESI-Massenspektren wurden an einem Massenspektrometer „Micromass LCT“ der Firma WATERS mit Lock-Spray-Einheit gekoppelt mit einer HPLC-Anlage „Alliance 2695“ (WATERS) gemessen.

ESI-Spektrometrie:

Die ESI-Spektren wurden mit einem LC-MSD Serie HP 1100 der Firma HEWLETT-PACKARD – AGILENT bei einer Trockengastemperatur von 300 °C und einer Kapillarspannung von 3000 V gemessen.

DFT-Berechnungen:

Sämtliche DFT-Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Jaguar 7.7.107 unter Linux 2.6.18-238.el5 SMP (x86_64) durchgeführt. Vollständige Geometrieoptimierungen wurden mit dem im

Programm enthaltenen Basissatz LACVP* (Hay-Wadt effective core potential (ECP) Basissatz für schwere Atome, N31G6* für leichte Atome) und dem B3-LYP Dichtefunktional durchgeführt.

Röntgenstrukturanalysen:

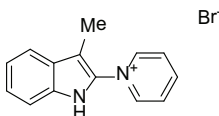
Die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Kappa-CCD-Röntgendiffraktometer der Firma BRUKER-NONIUS mit MoK_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) am Institut für Anorganische Chemie der Universität Helsinki gemessen.

4.2 Versuche zu Kapitel 2.1

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Pyridiniumsalze 40

In einem Stickstoffkolben unter Stickstoffschutzatmosphäre wurden abs. Dioxan (10 mL), 3-Methyl-1*H*-indol **38** (4.00 mmol) und Pyridin **39** (5.33 mmol) vorgelegt. Zur Lösung bei 12–15 °C wurde innerhalb von 5 Min. portionsweise *N*-Bromsuccinimid (4.16 mmol) zugegeben und die Lösung 30 Min. gerührt. Die Pyridiniumsalze **40** wurden als gelbe, rote oder braune Feststoffe isoliert.

1-(3-Methyl-1*H*-indol-2-yl)pyridiniumbromid **40a**^[57, 60]



Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 422 mg (414 µL) Pyridin **39a** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 1134 mg (98 %, Literatur^[57]: 84 %), gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 259 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.35 (s, 3 H, Me-Indol), 7.19 – 7.24 (m, 1 H, 5-H-Indol), 7.32 – 7.38 (m, 1 H, 6-H-Indol), 7.53 (d, 1 H, *J* = 8.3 Hz, 7-H-Indol), 7.73 (d, 1 H, *J* = 7.8 Hz, 4-H-Indol), 8.40 (dd, 2 H, *J* = 7.8 Hz, *J* = 6.7 Hz, 3,5-H-Py), 8.81 – 8.89 (m, 1 H, 4-H-Py), 9.38 (dd, 2 H, *J* = 6.7 Hz, *J'* = 1.1 Hz, 2,6-H-Py), 12.40 ppm (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.7 (+, Me-Indol), 105.7 (0, 3-C-Indol), 112.1 (+), 120.0 (+), 120.4 (+), 124.4 (+), 126.8 (0), 128.3 (2C, +, Py), 131.8 (0), 133.9 (0), 145.6 (2C, +, Py), 147.1 ppm (+).

ESI-MS: *m/z* (%) = 209.1 (100) [M–Br]⁺.

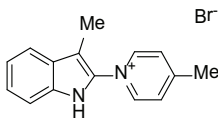
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3432, 3001, 1623, 1476, 1449, 1336, 1153, 941, 892, 748, 727, 710, 669, 631, 530, 477 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₁₄H₁₃BrN₂:

ber.: 209.1079 für [M–Br]⁺.

gef.: 209.1081.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[57]

4-Methyl-1-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)pyridiniumbromid 40b^[60]

Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 496 mg (519 μ L) 4-Picolin **39b** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 1031 mg (85 %), roter Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 245 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.39 (s, 3 H, Me-Indol), 2.83 (s, 3 H, Me-Py), 7.22 (ddd, 1 H, J = 8.1 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.0 Hz, 5-H-Indol), 7.35 (ddd, 1 H, J = 8.1 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.1 Hz, 6-H-Indol), 7.48 (d, 1H, J = 8.1 Hz, 7-H-Indol), 7.69 (d, 1H, J = 8.1 Hz, 4-H-Indol), 8.17 (d, 2H, J = 7.5 Hz, 3,5-H-Py), 9.05 (d, 2H, J = 7.5 Hz, 2,6-H-Py), 11.70 ppm (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.9 (+, Me-Indol), 22.6 (+, Me-Py), 107.7 (0, 3-C-Indol), 112.9 (+), 120.9 (+), 122.0 (+), 126.2 (+), 128.7 (0), 130.2 (2 C, +, Py), 132.8 (0), 136.2 (0), 145.6 (2 C, +, Py), 163.4 ppm (0).

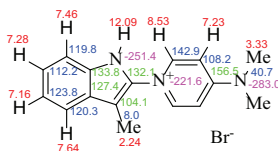
ESI-MS m/z (%) = 223.0 (100) [M-Br]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3406, 2856, 2967, 1633, 1472, 1368, 1337, 1237, 819, 758 cm⁻¹.

HR-ESI-MS: C₁₅H₁₅BrN₂:

ber.: 223.1235 für [M-Br]⁺.

gef.: 223.1231.

4-(Dimethylamino)-1-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)pyridiniumbromid 40c^[60]

Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 651 mg *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin **39c** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 1262 mg (95 %), gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 274 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 2.24 (s, 3 H, Me), 3.33 (s, 6 H, NMe₂), 7.16 (ddd, 1 H,

$J = 8.1$ Hz, $J = 7.2$ Hz, $J^f = 1.0$ Hz), 7.23 (d, 2H, $J = 7.8$ Hz), 7.28 (ddd, 1 H, $J = 8.1$ Hz, $J = 7.2$ Hz, $J^f = 1.1$ Hz), 7.46 (ddd, 1 H, $J = 8.1$ Hz, $J^f \approx J^s = 0.9$ Hz), 7.64 (d, 1 H, $J = 8.1$ Hz), 8.53 (d, 2 H, $J = 7.8$ Hz), 12.09 ppm (s, 1 H, NH).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz): $\delta = 8.0$ (+), 40.7 (2 C, +), 104.1 (0), 108.2 (2 C, +), 112.2 (+), 119.8 (+), 120.3 (+), 123.8 (+), 1267.4 (0), 132.1 (0), 133.8 (0), 142.9 (2 C, +), 156.5 ppm (0).

^{15}N -NMR (DMSO- d_6 , 60 MHz, MeNO $_2$): $\delta = -221.6$, -251.4 , -283.0 ppm.

ESI-MS: m/z (%) = 252.1 (100) $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

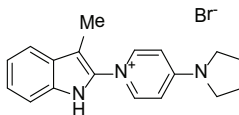
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3419$, 1705, 1645, 1575, 1458, 1340, 1219, 1176, 1011, 812, 753, 528 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BrN}_3$:

ber.: 252.1501 für $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

gef.: 252.1504.

1-(3-Methyl-1H-indol-2-yl)-4-(pyrrolidin-1-yl)pyridiniumbromid **40d**^[60]



Es wurden 525 mg 3-Methyl-1H-indol **38**, 790 mg 4-(Pyrrolidin-1-yl)pyridin **39d** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 702 mg (49 %), gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 252 °C.

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): $\delta = 2.06 - 2.07$ (m, 4H, CH_2), 2.22 (s, 3H, Me-Indol), 3.60 – 3.64 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 7.04 (d, 2 H, $J = 7.9$ Hz, 3,5-H-Py), 7.15 (ddd, 1H, $J = 8.1$ Hz, $J = 7.1$ Hz, $J^f = 1.0$ Hz, 5-H-Indol), 7.26 (ddd, 1H, $J = 8.1$ Hz, $J = 7.1$ Hz, $J^f = 1.0$ Hz, 6-H-Indol), 7.43 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz, 7-H-Indol), 7.62 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz, 4-H-Indol), 8.45 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz, 2,6-H-Py), 12.00 ppm (s, 1H, NH).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): $\delta = 7.5$ (+, Me-Indol), 24.8 (2 C, –, CH_2), 48.6 (2 C, –, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 104.0 (0, 3-C-Indol), 108.3 (2 C, +, Py), 111.3 (+), 119.7 (+), 120.3 (+), 123.3 (+), 126.9 (0), 131.7 (0), 133.3 (0), 142.4 (2 C, +, Py), 153.3 ppm (0).

ESI-MS: m/z (%) = 278.1 (100) $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

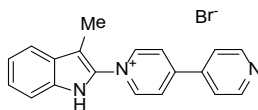
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3306$, 3053, 1454, 1346, 1220, 1176, 1008, 817, 768, 503 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $C_{18}H_{20}BrN_3$:

ber.: 278.1657 für $[M-Br]^+$.

gef.: 278.1653.

1-(3-Methyl-1*H*-indol-2-yl)-[4,4'-bipyridin]-1-iumbromid 40e



Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 833 mg 4,4'-Bipyridin **39e** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 1404 mg (96 %), brauner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 271 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.42 (s, 3 H, Me-Indol), 7.23 (ddd, 1 H, J = 8.1 Hz, J = 7.1 Hz, J' = 0.8 Hz, 5-H-Indol), 7.37 (ddd, 1 H, J = 8.2 Hz, J = 7.1 Hz, J' = 1.0 Hz, 6-H-Indol), 7.56 (d, 1 H, J = 8.2 Hz, 7-H-Indol), 7.75 (d, 1 H, J = 8.1 Hz, 4-H-Indol), 8.23 (dd, 2 H, J = 4.5 Hz, J' = 1.8 Hz, Py), 8.88 (d, 2 H, J = 6.9 Hz, 3,5-H-Py⁺), 8.95 (dd, 2 H, J = 4.5 Hz, J' = 1.8 Hz, Py), 9.51 (d, 2 H, J = 6.9 Hz, 2,6-H-Py⁺), 12.44 ppm (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.9 (+, Me-Indol), 106.2 (0, 3-C-Indol), 112.1 (+), 120.0 (+), 120.5 (+), 122.1 (2 C, +, Py), 124.6 (+), 125.4 (2 C, +, Py), 126.9 (0), 131.4 (0), 134.0 (0), 140.5 (0), 145.7 (2 C, +, Py), 151.1 (2 C, +, Py), 153.1 ppm (0).

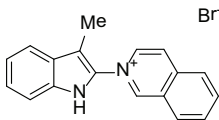
ESI-MS: m/z (%) = 286.1 (100) $[M-Br]^+$.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3483, 3424, 3245, 3090, 3066, 3035, 2980, 2926, 2866, 2757, 2702, 2515, 2033, 1958, 1794, 1698, 1635, 1594, 1571, 1529, 1518, 1487, 1463, 1449, 1408, 1372, 1334, 1294, 1243, 1216, 1123, 1073, 1049, 1015, 989, 939, 892, 871, 847, 818, 764, 729, 684, 670, 657, 649, 625, 597, 571, 531, 487, 463, 414 cm⁻¹.

HR-ESI-MS: $C_{19}H_{16}BrN_3$:

ber.: 286.1344 für $[M-Br]^+$.

gef.: 286.1347.

2-(3-Methyl-1*H*-indol-2-yl)isochinoliniumbromid 40f

Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 689 mg (626 μ L) Isochinolin **39g** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 977 mg (72 %), orange-farbener Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 265 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.43 (s, 3 H, Me-Indol), 7.23 (ddd, 1 H, J = 8.1 Hz, J = 7.1 Hz, J^f = 0.9 Hz, 5-H-Indol), 7.37 (ddd, 1 H, J = 8.2 Hz, J = 7.1 Hz, J^f = 1.0 Hz, 6-H-Indol), 7.56 (ddd, 1 H, J = 8.2 Hz, $J^f \approx J^s$ = 0.9 Hz, 7-H-Indol), 7.76 (d, 1 H, J = 8.1 Hz, 4-H-Indol), 8.19 (ddd, 1 H, J = 8.3 Hz, J = 7.0 Hz, J^f = 0.8 Hz, 7-H-Isochinolin), 8.39 (ddd, 1 H, J = 8.3 Hz, J = 7.7 Hz, J^f = 1.3 Hz, 6-H-Isochinolin), 8.50 (dd, 1 H, J = 7.7 Hz, J^f = 0.8 Hz, 5-H-Isochinolin), 8.70 (dd, 1 H, J = 7.6 Hz, J^f = 0.8 Hz, 4-H-Isochinolin), 8.80 (d, 1 H, J = 7.0 Hz, 8-H-Isochinolin), 9.07 (dd, 1 H, J = 7.6 Hz, J^f = 1.5 Hz, 3-H-Isochinolin), 10.42 (s, 1 H, 1-H-Isochinolin), 12.38 ppm (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.8 (+, Me-Indol), 105.9 (0, 3-C-Indol), 112.1 (+), 120.0 (+), 120.4 (+), 124.4 (+), 125.8 (+), 127.0 (0), 127.3 (0), 127.5 (+), 131.2 (+), 131.8 (+), 132.1 (0), 134.0 (0), 135.5 (+), 137.3 (0), 138.1 (+), 150.7 ppm (+).

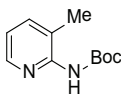
ESI-MS: m/z (%) = 259.1 (100) [M-Br]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3406, 3054, 1637, 1505, 1450, 1392, 1335, 1235, 1157, 878, 836, 744, 471, 415 cm⁻¹.

HR-ESI-MS: C₁₈H₁₅BrN₂:

ber.: 259.1235 für [M-Br]⁺.

gef.: 259.1230.

***t*-Butyl(3-methylpyridin-2-yl)carbamat 129^[88]**

10 g 3-Methyl-2-aminopyridin und 24 g Di-*tert*-butyldicarbonat wurden in 200 mL Dichlormethan gelöst. Danach wurden 16 mL Triethylamin hinzugegeben. Die Mischung wurde 16 h bei

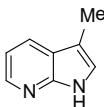
Raumtemperatur gerührt und danach mit Wasser (5 x 30 mL) gewaschen. Die organische Schicht wurde über Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Hilfe der Säulenchromatographie abgetrennt.

Ausbeute: 16.5 g (85 %, Literatur^[88]: 83 %), farbloser Feststoff.

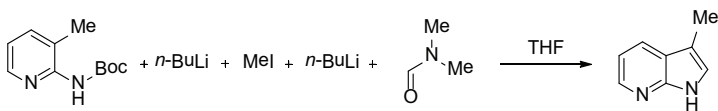
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.51 (s, 9H, *t*-Bu), 2.29 (s, 3H, Me), 7.01 – 7.04 (m, 2H), 7.50 – 7.52 (m, 1 H), 8.25 – 8.27 ppm (m, 1 H).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[88]

3-Methyl-1*H*-pyrrolo[2,3-*b*]pyridin **41**^[58]



In Analogie zu einer Vorschrift von HANDS^[58] wurde das 3-Methyl-1*H*-pyrrolo[2,3-*b*]pyridin **41** hergestellt.



Die Lösung aus 14.64 g *t*-Butyl(3-methylpyridin-2-yl)carbamat und 170 mL THF wurde unter Stickstoffatmosphäre auf –5 °C abgekühlt und 60 mL *n*-BuLi (23 % in *n*-Hexan) wurden innerhalb von 30 Min. hinzugegeben (Innentemperatur 0 °C). Danach wurde die Lösung auf –75 °C abgekühlt und 1 h lang bei dieser Temperatur gerührt. 4.38 mL Iodmethan in 20 mL THF wurden innerhalb von 30 Min. dazugegeben und die Reaktionsmischung wurde innerhalb 1 h gerührt. Anschließend wurde der Kolben auf 0 °C erwärmt und bei dieser Temperatur wurden 30 mL *n*-BuLi (23 % in *n*-Hexan) innerhalb von 45 Min. hinzugegeben und für eine Stunde unter Rühren stehen gelassen. 5.4 mL DMF wurden in einer Portion hinzugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Am Ende wurde die Lösung in ein Becherglas mit 5.5 M Salzsäurelösung gegeben (1 h, Innentemperatur 8 °C) und für nächste 2 Stunden bei 45...50 °C erwärmt. Die Lösung wurde abgekühlt, die organische Schicht abgetrennt, mit gesättigter Salzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und säulenchromatographisch getrennt.

Ausbeute: 7.43 g (80 %, Literatur^[58]: 64 %), weißer Feststoff.

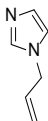
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2.33 (d, 3 H, Me-Azaindol, *J* = 1.1 Hz), 7.06 (dd, 1 H, *J* =

7.8 Hz, $J = 4.8$ Hz, 5-H-Azaindol), 7.13 (s, 1 H, 2-H-Azaindol), 7.89 (dd, $J = 7.8$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 4-H-Azaindol), 8.31 89 (dd, $J = 4.8$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 6-H-Azaindol), 11.08 ppm (br. s, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 9.8$ (+, Me-Azaindol), 109.8 (0, 3-C-Indol), 115.0 (+), 121.1 (0), 122.5 (+), 127.2 (+), 142.2 (+), 149.2 ppm (0).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[58]

1-Allyl-1*H*-imidazol 43^[89]



Zu einer Lösung von 2.7 g Imidazol in 75 mL THF wurden portionsweise 1.76 g NaH (60 % in Mineralöl) gegeben. Die Mischung wurde für 1 h unter Rückfluss erhitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und 3.8 mL Allylbromid wurden dazugetropft. Das Gemisch wurde auf 50 °C für 3 h erwärmt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Ether verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und anschließend im Vakuum aufkonzentriert. Das Rohprodukt wurde fraktioniert.

Ausbeute: 1.25 g (29 %, Literatur^[89]: 32 %), farbloses Öl.

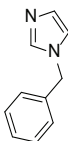
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 5.03$ (s, 2 H, CH_2 -Allyl), 6.81 (t, 1H, $J = 1.3$ Hz), 7.00 (s, 1 H), 7.05 (s, 2 H), 7.45 ppm (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 50.3$ (–, CH_2 -Allyl), 119.2 (–, CH_2 -Vinyl), 127.8 (+), 130.0 (+), 136.4 (+), 137.4 ppm (+).

ESI-MS: m/z (%) = 106.9 (100) $[\text{M-H}]^+$.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[89]

1-Benzyl-1*H*-imidazol 44^[90]



0.84 g (15 mmol) Kaliumhydroxid wurden zu einer Lösung von 0.68 g (10 mmol) Imidazol in

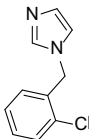
20 mL DMSO gegeben. Die Mischung wurde 30 Min. bei 18–20 °C gerührt. Anschließend wurden 1.19 mL (10 mmol) Benzylbromid tropfenweise unter kräftigem Rühren und Kühlen zugegeben. Nach 2 h wurde das Gemisch mit 200 mL Wasser verdünnt und mit Chloroform extrahiert (6 x 25 mL). Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.03 g (65 %, Literatur^[90]: 77 %), gelblicher Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 5.12 (s, 2 H, CH₂), 6.90 (s, 1H), 7.09 (s, 1 H, H-Imidazol), 7.17–7.17 (m, 2 H), 7.32 – 7.38 (m, 3 H), 7.55 ppm (s, 1 H, H-Imidazol).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[90]

1-(2-Chlorbenzyl)-1*H*-imidazol **45**



Es wurde das gleiche Protokoll wie für **44** verwendet.^[90] Es wurden 0.84 g Kaliumhydroxid, 0.68 g Imidazol und 1.27 mL 2-Chlorbenzylchlorid in 20 mL DMSO verwendet.

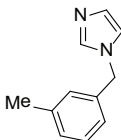
Ausbeute: 1.16 g (72 %, Literatur^[91]: 60 %), gelbliches Öl.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 5.25 (s, 2 H, CH₂), 6.96 – 6.98 (m, 2 H), 7.13 (s, 1 H, H-Imidazol), 7.23 – 7.32 (m, 2 H), 7.43 (dd, 1 H, J = 7.7 Hz, J' = 1.4 Hz), 7.59 ppm (s, 1 H, H-Imidazol).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 48.3 (–, CH₂), 119.4 (+), 127.5 (+), 129.0 (+), 129.7 (+), 129.8 (+), 129.9 (+), 133.1 (0), 134.1 (0), 137.7 ppm (+).

GC-MS: m/z (%) = 192.1 (100) [M]⁺.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[91]

1-(3-Methylbenzyl)-1*H*-imidazol 46^[92]

6.91 g K_2CO_3 , 2.72 g Imidazol und 1.32 mL 3-Methylbenzylchlorid wurden in 10 mL DMF suspendiert und auf 120 °C für 2 h erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser (50 mL) zugegeben und die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaCl-Lösung (25 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie gereinigt.

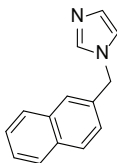
Ausbeute: 1.46 g (85 %, Literatur^[92]: 96 %), gelblicher Feststoff.

¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 2.34 (s, 3 H, Me), 5.08 (s, 2 H, CH_2), 6.91 (s, 1 H), 6.95 – 6.97 (m, 2 H), 7.09 (s, 1 H), 7.13 (d, 1 H, J = 7.8 Hz), 7.22–7.27 (m, 1 H), 7.55 (s, 1 H), 8.02 ppm (s, 1 H).

¹³C-NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 21.4 (+, Me), 50.8 (–, CH_2), 119.3 (+), 124.4 (+), 128.0 (+), 128.9 (+), 129.0 (+), 129.8 (+), 136.2 (0), 137.4 (+), 138.8 ppm (0).

GC-MS: m/z (%) = 172.1 (100) $[\text{M}]^+$.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[92]

1-(Naphthyl-2-methyl)-1*H*-imidazol 47

Es wurde die gleiche Vorschrift wie für **44** benutzt.^[90] Es wurden 0.84 g Kaliumhydroxid, 0.68 g Imidazol und 2.21 g 2-Naphthylbromid in 20 mL DMSO verwendet.

Ausbeute: 1.50 g (72 %, Literatur^[93]: 62 %), grauer Feststoff.

¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 5.18 (s, 2 H, CH_2), 6.86 (s, 1 H), 7.04 (s, 1 H), 7.16 – 7.18 (m, 1 H), 7.39 – 7.44 (m, 2 H), 7.50 – 7.52 (m, 2 H), 7.69 – 7.76 ppm (m, 3 H).

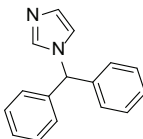
¹³C-NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 51.0 (–, CH_2), 119.4 (+), 124.9 (+), 126.3 (+), 126.5 (+), 126.7

(+), 127.8 (+), 127.9 (+), 129.0 (+), 130.0 (+), 133.0 (0), 133.3 (0), 133.6 (0), 137.6 ppm (+).

GC-MS: m/z (%) = 208.1 (100) $[M]^+$.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[93]

1-Benzhydryl-1*H*-imidazol **48**^[94]



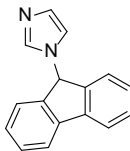
Eine Mischung von 184 mg Diphenylmethanol, 210 mg 1,1'-Carbonyldiimidazol und 10 mL *N*-Methyl-2-pyrrolidon wurde bei 170 °C für 1 h erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 30 mL EtOAc verdünnt und mit Wasser (2 x 20 mL) sowie 20 mL Salzlösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Filtration und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum ergaben das Produkt **48**.

Ausbeute: 116 mg (52 %, Literatur^[94]: 80 %), farbloser Feststoff.

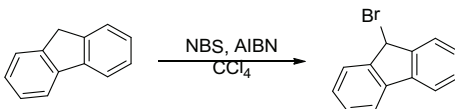
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.52 (s, 1 H, CH), 6.85 (s, 1 H, H-Imidazol), 7.09 – 7.11 (m, 5 H), 7.32 – 7.39 (m, 6 H), 7.41 ppm (s, 1 H, H-Imidazol).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[94]

1-(9*H*-Fluoren-9-yl)-1*H*-imidazol **49**

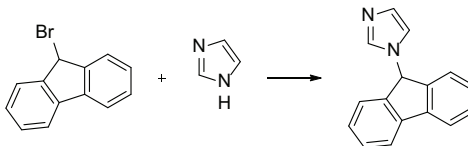


9-Brom-9*H*-fluoren **130**



In einem 250 mL Rundkolben wurden 7.77 g Fluoren in 100 mL Tetrachlormethan gelöst.

Anschließend wurden 9.16 g *N*-Bromsuccinimid und 766 mg AIBN zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel über den Rotationsverdampfer abgetrennt. Das Rohprodukt **130**, ein farbloser Feststoff, wurde nicht gereinigt und für die folgende Stufe weiter verwendet.



In einem 250 mL Rundkolben wurden 11.4 g 9-Brom-9*H*-fluoren **130** und 6.35 g 1*H*-Imidazol in 150 mL Acetonitril gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wurde über den Rotationsverdampfer abgetrennt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 5.35 g (50 %*), farbloser Feststoff.

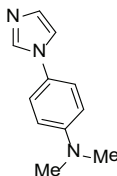
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.12 (s, 1H, CH), 6.69 (s, 1H, H-Imidazol), 7.06 (s, 1H, H-Imidazol), 7.28 – 7.34 (m, 2H), 7.36 (d, 2H, J = 7.7 Hz), 7.44 – 7.48 (m, 2H), 7.69 (s, 1H, H-Imidazol), 7.76 ppm (d, 2 H, J = 7.7 Hz).

GC-MS: m/z (%) = 232.1 (15) [M]⁺.

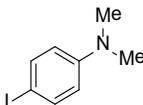
Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[95]

*Über zwei Stufen.

4-(1*H*-Imidazol-1-yl)-*N,N*-dimethylanilin **54**



4-Iod-*N,N*-dimethylanilin **131**^[96]



6.3 mL *N,N*-Dimethylanilin wurden in 300 mL Dioxan und 300 mL Pyridin gelöst. Die Lösung

wurde auf 0 °C abgekühlt und 19.0 g Iod wurden in einer Portion zugegeben. Nach 1 h wurde das Eisbad entfernt und eine zusätzliche Menge von 6.3 g Jod, falls nötig, zugegeben. Die Lösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine gesättigte Lösung von Natriumthiosulfat wurde zugegeben, bis eine Entfärbung zu verzeichnen war. Das Gemisch wurde mit Dichlormethan (3 x 200 mL) extrahiert und mit Wasser (3 x 200 mL) gewaschen. Nach dem Eindampfen wurde das Produkt über eine dünne Schicht Kieselgel filtriert.

Ausbeute: 9.51 g (77 %, Literatur^[96]: 98 %), weisser Feststoff.

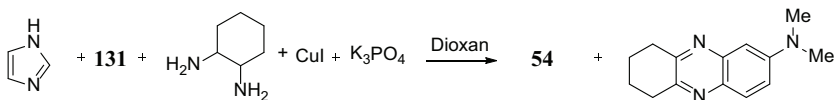
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2.91 (s, 6 H, NMe₂), 6.47–6.51 (m, 2 H, 3,5-H), 7.44–7.48 ppm (m, 2 H, 2,6-H).

GC-MS: m/z (%) = 246.8 (10) [M]⁺.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[97]

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Imidazole **51**, **54**, **61**

4-(1*H*-Imidazol-1-yl)-*N,N*-dimethylanilin **54** wurde mit kleinen Änderungen in Analogie zu der Literatur^[47] dargestellt.



Methode A: Eine Mischung aus (681 mg, 10 mmol) 1*H*-Imidazol, (2.97 g, 12 mmol) 4-Iod-*N,N*-dimethylanilin **131**, (190 mg, 1 mmol) Kupfer(I)-iodid, (0.1 mL, 0.8 mmol) (*R,S*)-1,2-Diaminocyclohexan und (4.24 g, 20 mmol) K₃PO₄ in 50 mL 1,4-Dioxan wurde unter Rückfluss für 24 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und zur Trockne eingedampft. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Säulenchromatographie gereinigt.

Methode B: Eine Mischung aus (681 mg, 10 mmol) 1*H*-Imidazol, (2.97 g, 12 mmol) 4-Iod-*N,N*-dimethylanilin **131**, (190 mg, 1 mmol) Kupfer(I)-iodid, (180 mg, 1 mmol) 1,10-Phenanthrolin und (1.68 g, 15 mmol) *t*-BuOK in 50 mL DMF wurde unter Rückfluss für 24 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt und zur Trockne eingedampft. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie gereinigt.

4-(1*H*-Imidazol-1-yl)-*N,N*-dimethylanilin **54**

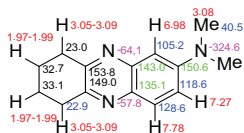
Es wurde nach Methode A gearbeitet.

Ausbeute: 824 mg, 182 mg* (44 %, 8 %*), farbloser Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 3.00 (s, 6 H, NMe₂), 6.74 – 6.78 (m, 2 H), 7.18 – 7.27 (m, 4 H), 7.79 ppm (s, 1 H).

GC-MS: m/z (%) = 187.1 (100) [M]⁺.

***N,N*-Dimethyl-6,7,8,9-tetrahydrophenazin-2-amin 132**



106 °C, gelber Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ = 1.97 – 1.99 (m, 4 H), 3.05 – 3.08 (m, 10 H), 6.98 (d, 1 H, J^d = 2.8 Hz), 7.27 (dd, 1 H, J = 9.2 Hz, J^d = 2.8 Hz), 7.78 ppm (d, 1 H, J = 9.2 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ = 22.9 (–), 23.0 (–), 32.7 (–), 33.1 (–), 40.5 (2 C, +), 105.2 (+), 118.6 (+), 128.6 (+), 135.1 (0), 143.0 (0), 149.0 (0), 150.6 (0), 153.8 ppm (0).

¹⁵N-NMR (CDCl₃, 60 MHz, MeNO₂): δ = –324.6, –64.1, –57.8 ppm.

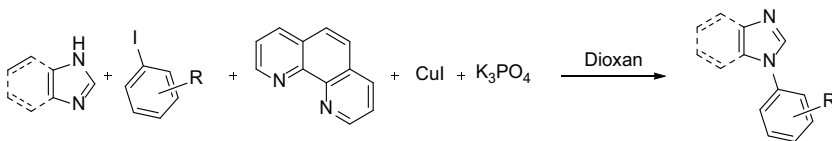
ESI-MS: m/z (%) = 228.1 (100) [M+H]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2939, 1615, 1506, 1444, 1426, 1372, 1353, 1319, 1183, 1152, 971, 945, 906, 876, 813, 677, 619, 550, 443 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₁₄H₁₇N₃:

ber.: 228.1501 für [M+H]⁺.

gef.: 228.1506.

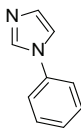


Ausbeute: 1.65 g (88 %), farbloser Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 3.00 (s, 6 H, NMe₂), 6.74 – 6.78 (m, 2 H), 7.18 – 7.27 (m, 4 H), 7.79 ppm (s, 1 H, 2-H-Imidazol).

GC-MS: m/z (%) = 187.1 (100) [M]⁺.

* Ausbeute für **132** ist auf das Edukt berechnet.

1-Phenyl-1*H*-imidazol 51

Es wurde das gleiche Protokoll wie für **54** benutzt (Methode B). Es wurden (681 mg, 10 mmol) 1*H*-Imidazol, 1.34 mL 4-Iodbenzol, 190 mg Kupfer(I)-iodid, 180 mg 1,10-Phenanthrolin, 1.68 g *t*-BuOK in 50 mL DMF verwendet.

Ausbeute: 1.23 g (85 %), farbloser Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.35 – 7.41 (m, 5 H), 7.46 – 7.50 ppm (m, 3 H).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[98]

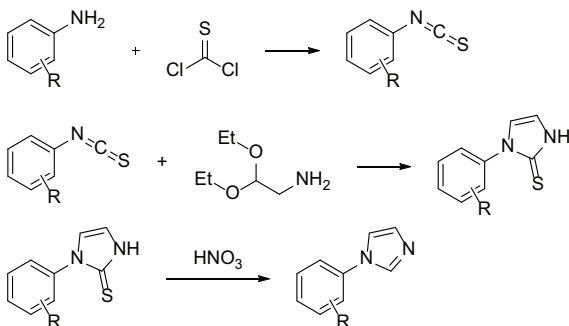
Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Imidazole 52, 53^[99]

Thiophosgen (96 mmol, 7.4 mL) und Wasser (140 mL) wurden in einem 500 mL Zwei-Hals-Rundkolben mit guter mechanischer Rührung gegeben. Das aromatische Amin (80 mmol) wurde langsam innerhalb von 30 Min. zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für weitere 30 Min. gerührt. Die organische Schicht wurde abgetrennt und das Rohprodukt (Isothiocyanat) wurde für den nächsten Schritt ohne weitere Reinigung verwendet.

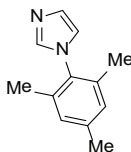
Aminoacetylaldehyddiethylacetal (10.66 g, 80 mmol, 11.6 mL) wurde mit Ethanol (160 mL) gemischt und das Isothiocyanat wurde tropfenweise innerhalb von 30 Min. zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss erhitzt, bis das Isothiocyanat nicht mehr detektierbar war (ca. 1 h, mittels DC). Das Lösungsmittel wurde verdampft, um den rohen Aryldiethoxyethylthioharnstoff zu erhalten. Anschließend wurde dieser mit 1 N HCl (160 mL) für 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Das ausgefallene 1-Aryl-2-mercaptoimidazol wurde dann durch Filtration erhalten.

VORSICHT! Der letzte Schritt der Reaktionsfolge wurde im Allgemeinen in einem kleineren Maßstab, wegen der Freisetzung großer Mengen von Gas, durchgeführt. Das 1-Aryl-2-mercaptoimidazol (3 g) wurde zu 20% HNO₃ (15 mL) in einem 1-Liter-Rundkolben gegeben, dann auf 100 °C in einem Ölbad hinter einer Glasscheibe erhitzt. **ACHTUNG:** große Mengen von Gasen werden in dieser Reaktion frei. Nach der Entwicklung von braunem Gas (ca. 5 Min.) wurde die Lösung mit wäßriger NH₃-Lösung (28 %) versetzt bis ein pH-Wert um 10 erreicht wurde. Imidazol wurde durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde mit Chloroform (3 x 10 mL) extrahiert,

über MgSO_4 getrocknet, um den Rest des Materials zu erhalten. Die vereinigten Fraktionen wurden durch Umkristallisation aus Ethylacetat und Hexan gereinigt.



1-Mesityl-1*H*-imidazol 52^[99]



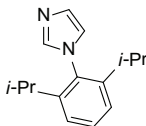
Es wurden 11.2 mL Mesitylamin verwendet.

Ausbeute: 5.50 g (49 %), farbloser Feststoff.

¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 2.02 (s, 6 H, 2,6-Me), 2.37(s, 3 H, 4-Me), 6.93 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2$ = 1.5 Hz, H-Imidazol), 7.00 (d, 2 H, J^d = 0.4 Hz, Ph), 7.27 (m, 1 H, H-Imidazol), 7.48 ppm (m, 1 H, H-Imidazol).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[99]

1-(2,6-Diisopropylphenyl)-1*H*-imidazol 53



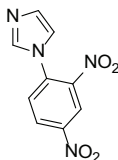
Ausbeute: 11.69 g (64 %), weisser Feststoff.

¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.13 (d, 12 H, J = 6.9 Hz, Me), 2.40 (sept, 2 H, J = 6.9 Hz, CH), 6.95 (dd, 1 H, $J \approx J$ = 1.1 Hz), 7.22 – 7.28 (m, 3 H), 7.40 – 7.46 (m, 1 H), 7.47 ppm (dd, 1 H,

$J \approx J = 1.1 \text{ Hz}$).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[99]

1-(2,4-Dinitrophenyl)-1H-imidazol 55



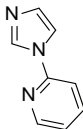
In einem Kolben wurden 4.05 g 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und 4.10 g Imidazol (3 Äq.) gemischt und 48 h bei 100 °C gekocht. Danach wurde das Gemisch in 10 % Natronlauge suspendiert und mit Dichlormethan (3 x 30 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über MgSO_4 getrocknet und mittels Säulenchromatographie getrennt.

Ausbeute: 2.58 g (55 %), gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz): $\delta = 7.12 - 7.21$ (m, 1 H, H-Imidazol), 7.53 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2 = 1.4$ Hz, H-Imidazol), 8.02 (d, 1 H, $J = 8.8$ Hz, 6-H-Ph), 8.04 – 8.06 (m, 1 H, H-Imidazol), 8.67 (dd, 1 H, $J = 8.8$ Hz, $J' = 2.6$ Hz, 5-H-Ph), 8.95 ppm (d, 1H, $J' = 2.6$ Hz, 3-H-Ph).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[100]

2-(1H-Imidazol-1-yl)pyridin 56



In einem Kolben wurden 2-Chlorpyridin (6.00 g, 5 mL, 52.8 mmol), 1H-Imidazol (4.68 g, 68.7 mmol) Natriumhydrid (2.54 g, 63.4 mmol, 60 %) und Kupfer(I)-iodid (0.50 g, 2.64 mmol) und 40 mL *N*-Methyl-2-pyrrolidon gemischt und für 16 h bei 160 °C gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan verdünnt und über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde eingengt und säulenchromatographisch getrennt.

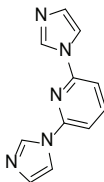
Ausbeute: 5.52 g (72 %), farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 7.21 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2 = 1.1$ Hz, H-Imidazol), 7.25 (ddd, 1 H,

$J = 7.4$ Hz, $J = 4.9$ Hz, $J^d = 0.9$ Hz, H-Py), 7.37 (ddd, 1 H, $J = 8.2$ Hz, $J^d \approx J^e = 0.9$ Hz, H-Py), 7.65 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2 = 1.4$ Hz, H-Imidazol), 7.83 (ddd, 1 H, $J = 8.2$ Hz, $J = 7.4$ Hz, $J^d = 1.9$ Hz, H-Py), 8.35 (s, 1 H, H-Imidazol), 8.49 ppm (ddd, 1 H, $J = 4.9$ Hz, $J = 1.9$ Hz, $J^d = 0.8$ Hz, H-Py).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[101]

2,6-Di(1H-imidazol-1-yl)pyridin 57^[102]



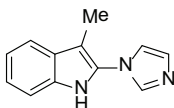
In einem 50 mL Kolben mit Rückflusskühler wurden 1H-Imidazol (3.06 g, 45 mmol), KOH (5.05 g, 90 mmol) und TBAB (435 mg, 1.35 mmol) für 15 Min. gerührt. Anschließend wurde 2,6-Dichlorpyridin (3.11 g, 21 mmol) zugegeben und das Gemisch wurde für 2 h bei 80 °C gekocht. Das Produkt wurde mit EtOH extrahiert und im Vakuum von Lösungsmittel befreit. Sauberes Produkt wurde mit Hilfe der Säulenchromatographie erhalten.

Ausbeute: 3.81 g (86 %), farbloser Feststoff.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): 7.16 (dd, 2 H, $J = 1.3$ Hz, $J = 1.0$ Hz, H-Imidazol), 7.76 (d, 2 H, $J = 8.1$ Hz, 3,5-H-Py), 8.13 (dd, 2 H, $J \approx J^d = 1.3$ Hz, H-Imidazol), 8.18 (t, 1 H, $J = 8.0$ Hz, 4-H-Py), 8.76 ppm (dd, 2 H, $J = 1.3$ Hz, $J = 1.0$ Hz, H-Imidazol).

Die spektroskopische Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[102]

2-(1H-Imidazol-1-yl)-3-methyl-1H-indol 58^[9, 103]



Zu einer Lösung von 3-Methyl-1H-indol (824 mg, 6.28 mmol) und DABCO (740 mg, 6.60 mmol) in abs. Dichlormethan (40 mL) wurde innerhalb von 15 Min. NCS (956 mg, 7.16 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde 5 h gerührt. Danach wurde 1H-Imidazol (855 mg, 12.56 mmol) hinzugegeben und für weitere 10 h gerührt. Das Produkt wurde im Vakuum konzentriert und mittels

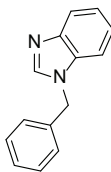
Säulenchromatographie getrennt.

Ausbeute: 805 mg (65 %), farbloser Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 2.21 (s, 3 H, Me-Indol), 7.06 – 7.10 (m, 1 H), 7.15 – 7.19 (m, 2 H), 7.34 (d, 1 H, *J* = 8.1 Hz, H-Indol), 7.54 – 7.56 (m, 2 H), 8.03 (d, 1 H, *J* = 0.8 Hz, H-Indol), 11.59 ppm (br. s, 1 H, NH).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[104]

1-Benzyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol **60**^[105]



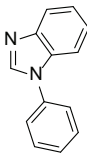
Zu einer Lösung von 1*H*-Benzo[*d*]imidazol (213 mg, 1.8 mmol) und K₂CO₃ (299 mg, 2.16 mmol) in abs. DMF (10 mL) wurde Benzylbromid (235 µL, 1.98 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde bei 100 °C während 4 h gerührt, anschließend mit Dichlormethan verdünnt und über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde aufkonzentriert und das Produkt säulenchromatographisch getrennt.

Ausbeute: 318 mg (77 %), farbloser Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 5.34 (s, 2 H, CH₂), 7.16 – 7.18 (m, 2 H), 7.24 – 7.35 (m, 6 H), 7.82 – 7.84 (m, 1 H), 7.94 ppm (s, 1 H, 2-H-Benzimidazol).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[105]

1-Phenyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol **61**



Es wurde das gleiche Protokoll wie für **51** benutzt (Methode B). Es wurden (681 mg, 10 mmol) 1*H*-Imidazol, 1.34 mL 4-Iodbenzol, 190 mg Kupfer(I)-iodid, 180 mg 1,10-Phenanthrolin, 1.68 g *t*-BuOK in 50 mL DMF verwendet.

Ausbeute: 1.80 g (77 %), gelbliches Öl.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 7.30 – 7.36 (m, 2 H), 7.43 – 7.59 (m, 6 H), 7.87 – 7.90 (m, 1 H), 8.11 ppm (s, 1 H, 2-H-Benzimidazol).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[106]

Imidazo[1,2-*a*]pyridin 63^[107]



Eine Lösung aus Chloracetaldehyd (24.4 mL, 0.2 mol, 50 %) und 2-Aminopyridin (18.82 g, 0.2 mol) wurde in 150 mL Wasser und Natriumhydrogencarbonat (16.8 g, 0.2 mol) wurde bei Raumtemperatur für 72 h gerührt. Danach wurde das Wasser verdampft und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und säulenchromatographisch gereinigt.

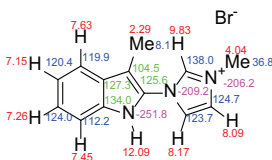
Ausbeute: 19.6 g (83 %), gelbliches Öl.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.78 (ddd, 1 H, $J_1 \approx J_2 = 6.8$ Hz, $J' = 1.1$ Hz), 7.16 (ddd, 1 H, $J = 9.1$ Hz, $J = 6.8$ Hz, $J' = 1.1$ Hz), 7.58 (s, 1 H), 7.58 – 7.64 (m, 2 H), 8.13 ppm (ddd, 1 H, $J = 6.8$ Hz, $J'_{11} \approx J'_{22} = 1.1$ Hz).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[107]

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Imidazoliumsalze 64–71

In einem Stickstoffkolben wurden Dioxan (bzw. Aceton) (10 mL), 3-Methyl-1*H*-indol **38** (bzw. 3-Methyl-1*H*-pyrrolo[2,3-*b*]pyridin **41**) (4.00 mmol) und Imidazole **42–63** (5.33 mmol) eingesetzt. Zur Lösung wurde innerhalb von 5 Min. bei 12–15 °C portionsweise *N*-Bromsuccinimid (4.16 mmol) zugegeben und die Lösung für 30 Min. gerührt. Die Imidazoliumsalze **64–71** wurden als weiße oder gelbliche Feststoffe isoliert.

1-Methyl-3-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1*H*-imidazoliumbromid **64a**

Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 438 mg (425 μ L) 1-Methyl-1*H*-imidazol **42** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 1099 mg (94 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 251 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 2.29 (s, 3 H, Me), 4.03 (s, 3 H, Me), 7.15 (ddd, 1 H, J = 7.9 Hz, J = 7.0 Hz, J^d = 1.0 Hz), 7.27 (ddd, 1 H, J = 8.2 Hz, J = 7.0 Hz, J^d = 1.3 Hz), 7.45 (ddd, 1 H, J = 8.2 Hz, J^d \approx J^s = 1.0 Hz), 7.64 (d, 1 H, J = 7.9 Hz), 8.09 (dd, 1 H, $J \approx J^d$ = 1.8 Hz), 8.17 (dd, 1 H, J_{CH}^l = 206.2 Hz, $J \approx J^d$ = 1.8 Hz), 9.75 (m, 1 H, J_{CH}^l = 225.2 Hz), 12.04 ppm (br. s, 1 H, NH, J_{NH}^l = 94.5 Hz).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz): δ = 8.1 (+), 36.8 (+), 104.5 (0), 112.2 (+), 119.9 (+), 120.4 (+), 123.7 (+), 124.0 (+), 124.7 (+), 125.6 (0), 127.3 (0), 134.0 (0), 138.0 ppm (+).

¹⁵N-NMR (DMSO-*d*₆, 60 MHz, MeNO₂): δ = -251.8, -209.2, -206.2 ppm.

ESI-MS: m/z (%) = 212.1 (100) [M-Br]⁺.

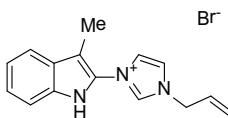
ESI-MS: m/z (%) = 210.2 (100) [M-H₂Br]⁻.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3048, 1597, 1550, 1457, 1311, 1240, 1174, 1079, 1051, 820, 758, 741, 687, 628, 615 cm⁻¹.

HR-ESI-MS: C₁₃H₁₄BrN₃:

ber.: 212.1188 für [M-Br]⁺.

gef.: 212.1187.

1-Allyl-3-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1*H*-imidazoliumbromid **64b**

Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 576 mg (575 μ L) 1-Allyl-1*H*-imidazol **43** und 741 mg

N-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 764 mg (60 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 260 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.30 (s, 3 H, Me-Indol), 5.04 (d, 2 H, J = 5.9 Hz, CH₂-Allyl), 5.40 – 5.46 (m, 2 H, CH₂-Vinyl), 6.12 – 6.22 (m, 1 H, CH), 7.16 (ddd, 1 H, J = 7.8 Hz, J = 7.1 Hz, J = 0.9 Hz, 5-H-Indol), 7.28 (ddd, 1 H, J = 8.1 Hz, J = 7.1 Hz, J = 1.1 Hz, 6-H-Indol), 7.46 (d, 1 H, J = 8.1 Hz, 7-H-Indol), 7.65 (d, 1 H, J = 7.8 Hz, 4-H-Indol), 8.10 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2$ = 1.7 Hz, H-Imidazol), 8.23 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2$ = 1.7 Hz, H-Imidazol), 9.84 (br. s, 1 H, 2-H-Imidazol), 12.06 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.6 (+, Me-Indol), 51.3 (–, CH₂-Allyl), 104.2 (0, 3-C-Indol), 111.7 (+), 119.4 (+), 120.0 (+), 120.6 (–, CH₂-Vinyl), 123.1 (+), 123.5 (+), 123.7 (+), 125.0 (0), 126.8 (0), 131.4 (+), 133.4 (0), 137.1 ppm (+, 2-C-Imidazol).

ESI-MS: m/z (%) = 238.1 (100) [M–Br]⁺.

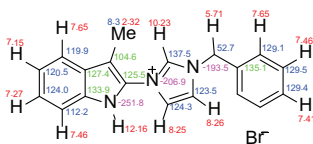
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3003, 1631, 1568, 1539, 1471, 1329, 1121, 1078, 1035, 875, 828, 744, 693, 639, 615, 472, 436 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₁₅H₁₆BrN₃:

ber.: 238.1344 für [M–Br]⁺.

gef.: 238.1344.

1-Benzyl-3-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1*H*-imidazoliumbromid 65a



Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 843 mg 1-Benzyl-1*H*-imidazol **44** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 1237 mg (84 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt über 300 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 2.32 (s, 3 H, Me), 5.71 (s, 2 H, CH₂), 7.15 (ddd, 1 H, J = 8.0 Hz, J = 7.0 Hz, J = 0.8 Hz), 7.27 (ddd, 1 H, J = 8.2 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.0 Hz), 7.40 – 7.48 (m, 4 H), 7.63 – 7.66 (m, 3 H), 8.25 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2$ = 1.8 Hz), 8.26 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2$ = 1.8 Hz), 10.23 (m, 1 H), 12.16 ppm (br. s, 1H, NH).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz): δ = 8.3 (+), 52.7 (–), 104.6 (0), 112.2 (+), 119.9 (+), 120.5 (+), 123.5 (+), 124.0 (+), 124.3 (+), 125.5 (0), 127.4 (0), 129.1 (2 C, +), 129.4 (+), 129.5 (2 C, +), 133.9 (0), 135.1 (0), 137.5 ppm (+).

^{15}N -NMR (DMSO- d_6 , 61 MHz): δ = –251.8, –206.9, –193.5 ppm.

ESI-MS: m/z (%) = 288.1 (100) $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

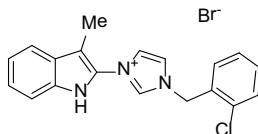
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3432, 3062, 1737, 1632, 1566, 1543, 1495, 1454, 1330, 1228, 1170, 1124, 1101, 1079, 888, 740, 709, 646, 626, 563, 464 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{BrN}_3$:

ber.: 288.1501 für $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

gef.: 288.1500.

1-(2-Chlorbenzyl)-3-(3-methyl-1H-indol-2-yl)-1H-imidazoliumbromid 65b



Es wurden 525 mg 3-Methyl-1H-indol **38**, 1027 mg 1-(2-Chlorbenzyl)-1H-imidazol **45** und 741 mg N-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 1160 mg (72 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 210 °C.

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ = 2.29 (s, 3 H, Me-Indol), 5.72 (s, 2 H, CH_2), 7.16 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2$ = 7.6 Hz, 5-H-Indol), 7.28 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2$ = 7.6 Hz, 6-H-Indol), 7.45–7.67 (m, 6 H), 8.09 (s, 1 H, H-Imidazol), 8.25 (s, 1 H, H-Imidazol), 9.94 (s, 1 H, 2-H-Imidazol), 12.04 ppm (s, 1 H, NH).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ = 7.6 (+, Me-Indol), 50.5 (–, CH_2), 104.4 (0, 3-C-Indol), 111.7 (+), 119.5 (+), 120.0 (+), 123.3 (+), 123.6 (+), 124.0 (+), 124.9 (0), 126.8 (0), 128.0 (+), 129.9 (+), 131.0 (+), 131.0 (+), 131.6 (0), 132.9 (0), 133.4 (0), 137.8 ppm (+, 2-C-Imidazol).

ESI-MS: m/z (%) = 322.0 (100) $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

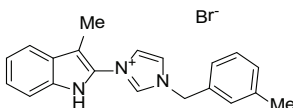
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3048, 2923, 1629, 1562, 1439, 1329, 1123, 1079, 1050, 776, 739, 681, 646, 624, 563, 444, 411 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $C_{19}H_{17}BrClN_3$:

ber.: 322.1106 für $[M-Br]^+$.

gef.: 322.1111.

3-(3-Methyl-1*H*-indol-2-yl)-1-(3-methylbenzyl)-1*H*-imidazoliumbromid 65c



Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 918 mg 1-(3-Methylbenzyl)-1*H*-imidazol **46** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 1160 mg (78 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 236 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.31 (s, 3 H, Me-Indol), 2.34 (s, 3 H, Me-Ph), 5.57 (s, 2 H, CH₂), 7.14 – 7.18 (m, 1 H, 5-H-Indol), 7.23 – 7.30 (m, 2 H), 7.35 – 7.36 (m, 2 H), 7.39 (s, 1 H, 2-H-Ph), 7.46 (d, 1 H, J = 8.2 Hz, 7-H-Indol), 7.65 (d, 1 H, J = 8.0 Hz; 4-H-Indol), 8.16 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2$ = 1.7 Hz, H-Imidazol), 8.21 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2$ = 1.7 Hz, H-Imidazol), 8.21 (s, 1 H, 2-H-Imidazol), 12.04 ppm (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.6 (+, Me-Indol), 20.9 (+, Me-Ph), 52.3 (–, CH₂), 104.2 (0, 3-C-Indol), 111.7 (+), 119.5 (+), 120.0 (+), 123.0 (+), 123.5 (+), 123.9 (+), 125.0 (0), 125.6 (+), 126.8 (0), 128.9 (+), 129.1 (+), 129.5 (+), 133.4 (0), 134.4 (0), 137.1 (0), 138.3 ppm (+, 2-C-Imidazol).

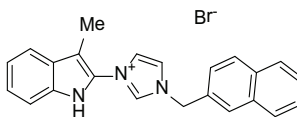
ESI-MS: m/z (%) = 302.2 (100) $[M-Br]^+$.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3048, 2961, 1568, 1446, 1332, 1238, 1118, 1084, 867, 744, 727, 626, 562, 445, 437 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: $C_{20}H_{20}BrN_3$:

ber.: 302.1657 für $[M-Br]^+$.

gef.: 302.1654.

3-(3-Methyl-1*H*-indol-2-yl)-1-(naphthyl-2-methyl)-1*H*-imidazoliumbromid 65d

Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 1110 mg 1-(Naphthyl-2-methyl)-1*H*-imidazol **47** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 1523 mg (91 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 262 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.32 (s, 3 H, Me-Indol), 5.80 (s, 2 H, CH₂), 7.16 (ddd, 1 H, J = 8.0 Hz, J = 7.0 Hz, J = 0.8 Hz, 5-H-Indol), 7.28 (ddd, 1 H, J = 8.2 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.1 Hz, 6-H-Indol), 7.46 (d, 1 H, J = 8.2 Hz, 7-H-Indol), 7.58 – 7.61 (m, 2 H), 7.66 (d, 1 H, J = 8.0 Hz, 4-H-Indol), 7.69 (dd, 1 H, J = 8.6 Hz, J = 1.7 Hz), 7.96 – 7.99 (m, 2 H), 8.03 (d, 1 H, J = 8.6 Hz), 8.12 (s, 1 H, 1-H-Naphthalin), 8.22 – 8.24 (m, 2 H, 4,5-H-Imidazol), 10.06 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2$ = 1.6 Hz, 2-H-Imidazol), 12.05 ppm (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.7 (+, Me-Indol), 52.6 (–, CH₂), 104.2 (0, 3-C-Indol), 111.7 (+), 119.5 (+), 120.0 (+), 123.1 (+), 123.5 (+), 123.9 (+), 125.1 (0), 125.8 (+), 126.8 (+), 126.8 (+), 126.9 (0), 127.7 (+), 127.8 (+), 127.9 (+), 128.8 (+), 131.9 (0), 132.7 (0), 132.8 (0), 133.4 (0), 137.3 ppm (+, 2-C-Imidazol).

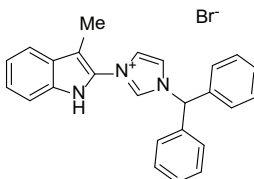
ESI-MS: m/z (%) = 338.1 (100) [M–Br]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3048, 3053, 1632, 1566, 1544, 1454, 1329, 1122, 1079, 856, 819, 775, 739, 689, 646, 623, 611, 263, 472, 409 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₂₃H₂₀BrN₃:

ber.: 338.1657 für [M–Br]⁺.

gef.: 338.1656.

1-Benzhydryl-3-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1*H*-imidazoliumbromid 65e

Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 1249 mg 1-Benzhydryl-1*H*-imidazol **48** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid und Aceton als Lösungsmittel verwendet.

Ausbeute: 1191 mg (67 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 188 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.29 (s, 3 H, Me-Indol), 7.15 (ddd, 1 H, J = 7.8 Hz, J = 7.0 Hz, J = 0.8 Hz, 5-H-Indol), 7.27 (ddd, 1 H, J = 8.2 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.0 Hz, 6-H-Indol), 7.41 – 7.54 (m, 12 H), 7.65 (d, 1 H, J = 7.8 Hz, 4-H-Indol), 8.16 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2$ = 1.8 Hz, H-Imidazol), 8.33 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2$ = 1.8 Hz, H-Imidazol), 9.87 (s, 1 H, 2-H-Imidazol), 12.04 ppm (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.7 (+, Me-Indol), 66.2 (+, CH), 104.3 (0, 3-C-Indol), 111.7 (+), 119.4 (+), 120.0 (+), 122.7 (+), 123.6 (+), 124.4 (+), 125.0 (0), 126.8 (0), 128.3 (4 C, +, Ph), 129.0 (2 C, +, 4-C-Ph), 129.2 (4 C, +, Ph), 133.4 (0), 136.8 (2 C, 0), 137.3 ppm (+, 2-C-Imidazol).

ESI-MS: m/z (%) = 364.0 (100) [M–Br]⁺.

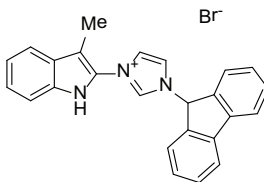
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3048, 3016, 1739, 1632, 1555, 1494, 1446, 1336, 1218, 1121, 1076, 743, 714, 696, 655, 593, 572, 410 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₂₅H₂₂BrN₃:

ber.: 364.1814 für [M–Br]⁺.

gef.: 364.1806.

1-(9*H*-Fluoren-9-yl)-3-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1*H*-imidazoliumbromid **65f**



Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 1238 mg 1-(9*H*-Fluoren-9-yl)-1*H*-imidazol **49** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid und Aceton als Lösungsmittel verwendet.

Ausbeute: 1663 mg (94 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 262 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.38 (s, 3 H, Me-Indol), 7.04 (s, 1 H, 9-H-Fluoren), 7.17 (ddd, 1 H, J = 7.9 Hz, J = 7.0 Hz, J = 0.9 Hz, 5-H-Indol), 7.29 (ddd, 1 H, J = 8.2 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.1 Hz, 6-H-Indol), 7.44–7.48 (m, 3 H), 7.61 (dd, 2 H, $J_1 \approx J_2$ = 7.0 Hz), 7.67 (d, 1 H, J = 8.0 Hz), 7.72–7.75 (m, 3 H), 8.05 (d, 2 H, J = 7.5 Hz), 8.22 (dd, 1 H, $J \approx J'$ = 1.8 Hz, H-

Imidazol), 10.16 (dd, 1 H, $J \approx J^d = 1.8$ Hz, 2-H-Imidazol), 12.06 ppm (s, 1 H, NH).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): $\delta = 7.7$ (+, Me-Indol), 62.8 (+, 9-H-Fluoren), 104.1 (0, 3-C-Indol), 111.7 (+), 119.5 (+), 120.0 (+), 121.1 (2 C, +, C-Fluoren), 123.6 (+), 124.4 (+), 125.1 (0), 125.5 (2 C, +, C-Fluoren), 126.9 (0), 128.4 (2 C, +, C-Fluoren), 130.4 (2 C, +, C-Fluoren), 133.4 (0), 137.7 (+, 2-C-Imidazol), 139.9 (2 C, 0, C-Fluoren), 140.5 ppm (2 C, 0, C-Fluoren).

ESI-MS: m/z (%) = 362.1 (100) $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

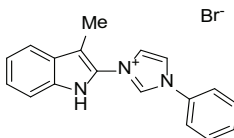
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3066, 1554, 1456, 1337, 1229, 1119, 1081, 756, 735, 677, 639, 594, 455, 426 \text{ cm}^{-1}$.

HR-ESI-MS: $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{BrN}_3$:

ber.: 362.1657 für $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

gef.: 362.1657.

3-(3-Methyl-1H-indol-2-yl)-1-phenyl-1H-imidazoliumbromid 66a



Es wurden 525 mg 3-Methyl-1H-indol **38**, 769 mg 1-Phenyl-1H-imidazol **51** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid und Aceton als Lösungsmittel verwendet.

Ausbeute: 1403 mg (99 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 235 °C.

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): $\delta = 2.39$ (s, 3 H, Me-Indol), 7.18 (dd, 1 H, $J = 7.8$ Hz, $J = 7.5$ Hz, 5-H-Indol), 7.30 (dd, 1 H, $J = 8.0$ Hz, $J = 7.5$ Hz, 6-H-Indol), 7.50 (d, 1 H, $J = 8.0$ Hz, 7-H-Indol), 7.64–7.75 (m, 4 H), 7.96 (d, 2 H, $J = 8.1$ Hz, 2,6-H-Ph), 8.47 (dd, 1 H, $J \approx J^d = 1.8$ Hz, H-Imidazol), 8.68 (dd, 1 H, $J \approx J^d = 1.8$ Hz, H-Imidazol), 10.37 (dd, 1 H, $J_I \approx J_2 = 1.8$ Hz, 2-H-Imidazol), 12.10 ppm (s, 1 H, NH).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): $\delta = 7.7$ (+, Me-Indol), 104.6 (0, 3-C-Indol), 111.8 (+), 119.5 (+), 120.0 (+), 121.9 (+), 122.3 (2 C, +, Ph), 123.7 (+), 124.3 (+), 124.9 (0), 126.9 (0), 130.2 (2C, +, Ph), 133.5 (0), 134.5 (0) 136.0 ppm (+, 2-C-Imidazol).

ESI-MS: m/z (%) = 274.1 (100) $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3049, 1560, 1460, 1366, 1340, 1282, 1256, 1116, 1079, 873, 753, 680, 631, 611,$

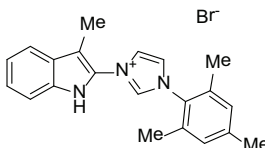
597, 533, 517, 441 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BrN}_3$:

ber.: 274.1342 für $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

gef.: 273.1338.

1-Mesityl-3-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1*H*-imidazoliumbromid 66b



Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 993 mg 1-Mesityl-1*H*-imidazol **52** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 1363 mg (86 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 266 °C.

^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz): δ = 2.16 (s, 6 H, 2,6-Me-Ph), 2.34 (s, 3 H, 4-Me-Ph), 2.37 (s, 3 H, Me-Indol), 7.15 – 7.24 (m, 3 H), 7.28 – 7.33 (m, 1 H, 6-H-Indol), 7.50 (d, 1 H, J = 8.2 Hz, 7-H-Indol), 7.69 (d, 1 H, J = 7.9 Hz, 4-H-Indol), 8.30 (s, 1 H, H-Imidazol), 8.52 (s, 1 H, H-Imidazol), 10.03 (br. s, 1 H, 2-H-Imidazol), 12.18 ppm (br. s, 1 H, NH).

^{13}C -NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz): δ = 7.6 (+, Me-Indol), 17.0 (2 C, +, 2,6-Me-Ph), 20.6 (+, 4-Me-Ph), 104.7 (0, 3-C-Indol), 111.8 (+), 119.5 (+), 120.1 (+), 123.7 (+), 124.5 (+), 124.6 (+), 124.8 (0), 126.8 (0), 129.3 (2 C, +, 3,5-C-Ph), 130.9 (0), 133.5 (0), 134.4 (2 C, 0, 2,6-C-Ph), 138.2 (+, 2-C-Imidazol), 140.6 ppm (0).

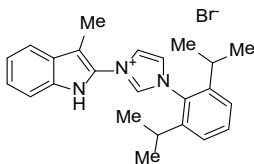
ESI-MS: m/z (%) = 316.1 (100) $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3024, 1554, 1538, 1459, 1340, 1254, 1122, 1091, 866, 758, 678, 651, 572, 457, 431 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{BrN}_3$:

ber.: 316.1814 für $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

gef.: 316.1814.

1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1*H*-imidazoliumbromid 66c

Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 1217 mg 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-1*H*-imidazol **53** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 1543 mg (88 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 306 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): 1.22 (d, 12 H, *J* = 6.8 Hz, Me), 2.31 (s, 3 H, Me-Indol), 2.43 (sept, 2 H, *J* = 6.8 Hz, CH), 7.19 (dd, 1 H, *J*₁ ≈ *J*₂ = 7.6 Hz, 5-H-Indol), 7.32 (dd, 1 H, *J* = 7.8 Hz, *J* = 7.6 Hz, 6-H-Indol), 7.52 (d, 1 H, *J* = 7.8 Hz, 7-H-Indol), 7.53 (d, 2 H, *J* = 7.7 Hz, 3,5-H-Ph), 7.67 – 7.71 (m, 2 H), 8.48 (s, 1 H, H-Imidazol), 8.56 (s, 1 H, H-Imidazol), 10.20 (br. s, 1 H, 2-H-Imidazol), 12.19 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.5 (+, Me-Indol), 23.8 (4 C, +, Me), 28.2 (2 C, +, CH), 104.8 (0, 3-C-Indol), 111.8 (+), 119.6 (+), 120.1 (+), 123.8 (+), 124.6 (2 C, +, 3,5-C-Ph), 124.7 (+), 125.7 (+), 126.7 (0), 130.2 (0), 131.7 (+), 133.5 (0), 138.5 (+, 2-C-Imidazol), 145.1 ppm (2 C, 0, 2,6-C-Ph).

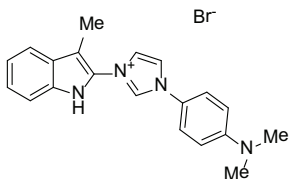
ESI-MS: *m/z* (%) = 358.1 (100) [M–Br]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3034, 2933, 1532, 1456, 1336, 1242, 1183, 1067, 909, 808, 751, 682, 648 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₂₄H₂₈BrN₃:

ber.: 358.2283 für [M–Br]⁺.

gef.: 358.2287.

1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-3-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1*H*-imidazoliumbromid 66d

Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 998 mg 4-(1*H*-Imidazol-1-yl)-*N,N*-dimethylanilin **54** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 1587 mg (100 %), gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 262 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.37 (s, 3 H, Me-Indol), 3.01 (s, 6 H, NMe₂), 6.94 (d, 2 H, J = 9.2 Hz, 3,5-H-Ph), 7.17 (ddd, 1 H, J = 7.9 Hz, J = 7.0 Hz, J = 0.8 Hz, 5-H-Indol), 7.30 (ddd, 1 H, J = 8.2 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.1 Hz, 6-H-Indol), 7.49 (d, 1 H, J = 8.2 Hz, 7-H-Indol), 7.67 (d, 1 H, J = 7.9 Hz, 4-H-Indol), 7.73 (d, 2 H, J = 9.2 Hz, 2,6-H-Ph), 8.40 (dd, 1 H, $J \approx J'$ = 1.8 Hz, H-Imidazol), 8.55 (dd, 1 H, $J \approx J'$ = 1.8 Hz, H-Imidazol), 10.20 (dd, 1 H, J' = 1.6 Hz, 2-H-Imidazol), 12.07 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.7 (+, Me-Indol), 40.0 (2 C, +, NMe₂), 104.4 (0, 3-C-Indol), 111.7 (+), 112.3 (2 C, +, Ph), 119.5 (+), 120.0 (+), 121.8 (+), 122.9 (2 C, +, Ph), 123.3 (0), 123.6 (+), 124.0 (+), 125.1 (0), 126.9 (0), 133.4 (0), 134.9 (+, 2-C-Imidazol), 151.0 ppm (0).

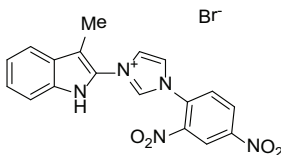
ESI-MS: m/z (%) = 317.1 (100) [M-Br]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3059, 1608, 1527, 1441, 1373, 1325, 1192, 1116, 1066, 815, 781, 754, 666, 631, 607, 510, 444 cm⁻¹.

HR-ESI-MS: C₂₀H₂₁BrN₄:

ber.: 317.1766 für [M-Br]⁺.

gef.: 317.1765.

1-(2,4-Dinitrophenyl)-3-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1*H*-imidazoliumbromid 66e

Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 1248 mg 1-(2,4-Dinitrophenyl)-1*H*-imidazol **55** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 1249 mg (70 %), gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 208 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.38 (s, 3 H, Me-Indol), 7.19 (dd, 1 H, J = 8.0 Hz, J = 7.9 Hz, 5-H-Indol), 7.32 (dd, 1 H, J = 8.2 Hz, J = 7.9 Hz, 6-H-Indol), 7.51 (d, 1 H, J = 8.2 Hz, 7-H-Indol), 7.69 (d, 1 H, J = 8.0 Hz, 4-H-Indol), 8.47 (d, 1 H, J = 8.7 Hz, 6-H-Ph), 8.51 (dd, $J_1 \approx J_2$ = 1.7 Hz, H-Imidazol), 8.54 (dd, $J_1 \approx J_2$ = 1.7 Hz, H-Imidazol), 8.97 (dd, 1 H, J = 8.7 Hz, J = 2.5 Hz, 5-H-Ph), 9.11 (d, 1 H, J = 2.5 Hz, 3-H-Ph), 10.36 (dd, $J_1 \approx J_2$ = 1.7 Hz, 2-H-Imidazol), 12.26 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.6 (+, Me-Indol), 104.8 (0, 3-C-Indol), 111.9 (+), 119.6 (+), 120.1 (+), 121.6 (+), 123.8 (+), 123.9 (+), 124.4 (0), 124.8 (+), 126.8 (0), 129.8 (+), 132.1 (0), 132.2 (+), 133.7 (0), 138.6 (+, 2-C-Imidazol), 143.7 (0), 148.7 ppm (0).

ESI-MS: m/z (%) = 364.0 (5) [M-Br]⁺.

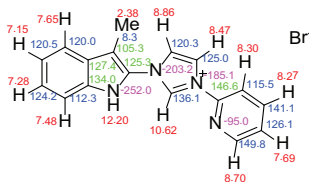
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3034, 1605, 1533, 1339, 1123, 1079, 911, 835, 816, 761, 745, 726, 636, 450 cm⁻¹.

HR-ESI-MS: C₁₈H₁₄BrN₅O₄:

ber.: 364.1046 für [M-Br]⁺.

gef.: 364.1046.

1-(3-Methyl-1*H*-indol-2-yl)-3-(pyridin-2-yl)-1*H*-imidazoliumbromid **67a**



Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 774 mg 2-(1*H*-Imidazol-1-yl)pyridin **56** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid und Aceton als Lösungsmittel verwendet.

Ausbeute: 1378 mg (97 %), gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 208 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): 2.38 (s, 3 H, Me), 7.15 (ddd, 1 H, J = 8.0 Hz, J = 7.1 Hz, J^d = 0.8 Hz), 7.28 (ddd, 1 H, J = 8.2 Hz, J = 7.1 Hz, J^d = 1.1 Hz), 7.48 (d, 1 H, J = 8.2 Hz), 7.65 (d, 1 H, J = 8.0 Hz), 7.69 (ddd, 1 H, J = 7.5 Hz, J = 4.9 Hz, J^d = 0.8 Hz), 8.27 (d, 1 H, J = 8.2 Hz),

8.30 (ddd, 1 H, $J = 8.2$ Hz, $J = 7.5$ Hz, $J' = 1.8$ Hz), 8.47 (dd, 1 H, $J = 2.0$ Hz, $J' = 1.8$ Hz), 8.70 (ddd, 1 H, $J = 4.8$ Hz, $J' = 1.8$ Hz, $J'' = 0.7$ Hz), 8.86 (dd, 1 H, $J = 2.0$ Hz, $J' = 1.5$ Hz), 10.62 (d, 1 H, $J' = 1.5$ Hz), 12.20 ppm (br. s, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz): $\delta = 8.3$ (+), 105.3 (0), 112.3 (+), 115.5 (+), 120.0 (+), 120.3 (+), 120.5 (+), 124.2 (+), 125.0 (+), 125.3 (0), 126.1 (+), 127.4 (0), 134.0 (0), 136.1 (+), 141.1 (+), 148.6 (0), 149.8 ppm (+).

$^{15}\text{N-NMR}$ (DMSO- d_6 , 60 MHz): $\delta = -252.0, -203.2, -185.1, -95.0$ ppm.

ESI-MS: m/z (%) = 275.1 (100) $[\text{M-Br}]^+$.

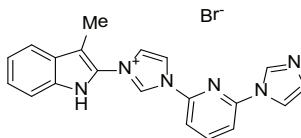
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3448, 3038, 1602, 1532, 1476, 1442, 1368, 1338, 1291, 1255, 1164, 1121, 1075, 993, 961, 873, 786, 739, 711, 669, 633, 509, 441$ cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{BrN}_4$:

ber.: 275.1297 für $[\text{M-Br}]^+$.

gef.: 275.1296.

1-(6-(1*H*-Imidazol-1-yl)pyridin-2-yl)-3-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1*H*-imidazoliumbromid **67b**



Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 1126 mg 2,6-Di(1*H*-imidazol-1-yl)pyridin **57** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 1483 mg (88 %), gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 269 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): 2.39 (s, 3 H, Me-Indol), 7.19 (dd, 1 H, $J = 7.9$ Hz, $J = 7.2$ Hz, 5-H-Indol), 7.28 (s, 1 H), 7.32 (dd, 1 H, $J = 8.2$ Hz, $J = 7.2$ Hz, 6-H-Indol), 7.52 (d, 1 H, $J = 8.2$ Hz, 7-H-Indol), 7.70 (d, 1 H, $J = 8.2$ Hz, 4-H-Indol), 8.14 (d, 1 H, $J = 8.2$ Hz, H-Py), 8.19 (d, 1 H, $J = 8.0$ Hz, H-Py), 8.36 (dd, $J_1 \approx J_2 = 1.4$ Hz, H-Imidazol), 8.48 (d, 1 H, $J = 8.2$ Hz, H-Py), 8.51 – 8.54 (m, 1 H, H-Imidazol), 9.07 – 9.08 (m, 1 H, H-Imidazol), 10.80 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2 = 1.4$ Hz, 2-H-Imidazol), 12.13 ppm (br. s, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz): $\delta = 7.6$ (+, Me-Indol), 105.3 (0, 3-C-Indol), 111.8 (+), 113.5 (+), 115.2 (+), 117.2 (+), 119.6 (+), 119.9 (+), 120.1 (+), 123.8 (+), 124.7 (0), 124.9 (+), 126.8 (0),

129.8 (+), 133.5 (0), 135.9 (+), 136.3 (+), 144.1 (+), 145.0 (0), 147.6 ppm (0).

ESI-MS: m/z (%) = 341.1 (100) [M-Br].

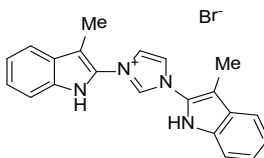
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3035, 1610, 1532, 1456, 1339, 1248, 1059, 1004, 793, 741, 652, 626 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{BrN}_6$:

ber.: 341.1515 für [M-Br]⁺.

gef.: 341.1515.

1,3-Bis(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1*H*-imidazoliumbromid **68**



Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 1051 mg 2-(1*H*-Imidazol-1-yl)-3-methyl-1*H*-indol **58** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 1368 mg (84 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt über 300 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): 2.40 (s, 6 H, Me-Indol), 7.20 (dd, 2 H, $J = 7.7$ Hz, $J = 7.2$ Hz, 5-H-Indol), 7.32 (ddd, 2 H, $J = 8.1$ Hz, $J = 7.2$ Hz, $J^d = 0.9$ Hz, 6-H-Indol), 7.52 (d, 2 H, $J = 8.1$ Hz, 7-H-Indol), 7.71 (d, 2 H, $J = 7.7$ Hz, 4-H-Indol), 8.53 (d, 2 H, $J = 1.3$ Hz, 4,5-H-Imidazol), 10.29 (m, 1 H, 2-H-Imidazol), 12.15 ppm (br. s, 2 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.7 (2 C, +, Me-Indol), 104.9 (2 C, 0, 3-C-Indol), 111.8 (2 C, +), 119.6 (2 C, +), 120.1 (2 C, +), 123.8 (2 C, +), 124.2 (2 C, +), 124.6 (2 C, 0), 126.8 (2 C, 0), 133.6 (2 C, 0), 137.6 ppm (+, 2-C-Imidazol).

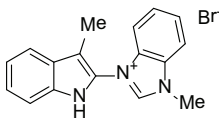
ESI-MS: m/z (%) = 327.1 (100) [M-Br]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3045, 1630, 1541, 1456, 1335, 1242, 1119, 801, 740, 668, 634 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrN}_4$:

ber.: 327.1610 für [M-Br]⁺.

gef.: 327.1609.

1-Methyl-3-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1*H*-benzo[*d*]imidazoliumbromid 69a

Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 704 mg 1-Methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol **59** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 1283 mg (94 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 273 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.27 (s, 3 H, Me-Indol), 4.27 (s, 3 H, Me-Imidazol), 7.20 (ddd, 1 H, J = 8.1 Hz, J = 7.1 Hz, J^f = 1.0 Hz, 5-H-Indol), 7.32 (ddd, 1 H, J = 8.2 Hz, J = 7.1 Hz, J^f = 1.1 Hz, 6-H-Indol), 7.52 (ddd, 1 H, J = 8.2 Hz, $J^f \approx J^g$ = 1.0 Hz, 7-H-Indol), 7.71 (d, 1 H, J = 8.1 Hz, 4-H-Indol), 7.75 (s, 1 H), 7.76 (s, 1 H), 7.80 – 7.84 (m, 1 H), 8.21 (ddd, 1 H, J = 8.3 Hz, $J^f \approx J^g$ = 1.0 Hz), 10.36 (s, 1 H, 2-H-Benzimidazol), 12.03 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.7 (+, Me-Indol), 33.9 (+, Me-Imidazol), 106.7 (0, 3-C-Indol), 112.0 (+), 113.7 (+), 114.1 (+), 119.6 (0), 120.0 (+), 122.5 (0), 123.7 (+), 126.8 (0), 127.2 (+), 127.8 (+), 131.5 (0), 131.6 (0), 134.1 (0), 144.0 ppm (+).

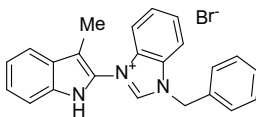
ESI-MS: m/z (%) = 262.1 (100) [M–Br]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3440, 2955, 1703, 1625, 1563, 1497, 1452, 1427, 1334, 1263, 1173, 1132, 745, 690, 418 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₁₇H₁₆BrN₃:

ber.: 262.1344 für [M–Br]⁺.

gef.: 262.1347.

1-Benzyl-3-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1*H*-benzo[*d*]imidazoliumbromid 69b

Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 1110 mg 1-Benzyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol **60** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 1214 mg (73 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 235 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): 2.30 (s, 3H, Me-Indol), 5.98 (s, 2H, CH₂), 7.21 (dd, 1 H, *J* = 7.7 Hz, *J* = 7.5 Hz, 5-H-Indol), 7.33 (dd, 1 H, *J* = 7.9 Hz, *J* = 7.5 Hz, 6-H-Indol), 7.39 – 7.48 (m, 3 H), 7.53 (d, 1 H, *J* = 8.2 Hz), 7.68–7.78 (m, 6 H), 8.13 (d, 1 H, *J* = 8.0 Hz), 10.64 (br. s, 1 H, 2-H-Benzimidazol), 12.04 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.8 (+, Me-Indol), 50.4 (–, CH₂), 106.7 (0, 3-C-Indol), 112.0 (+), 114.1 (+), 114.4 (+), 119.6 (+), 120.0 (+), 122.5 (0), 123.7 (+), 126.8 (0), 127.4 (+), 127.9 (+), 128.5 (+), 128.9 (+), 129.0 (+), 130.4 (0), 132.0 (0), 133.6 (0), 134.0 (0), 143.9 ppm (+).

ESI-MS: *m/z* (%) = 338.1 (100) [M–Br]⁺.

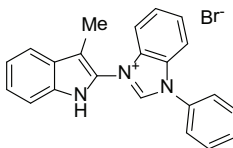
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3418, 3055, 2742, 1630, 1552, 1477, 1455, 1413, 1333, 1263, 1238, 1211, 1122, 1006, 889, 753, 696, 644, 577, 455, 418 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₂₃H₂₀BrN₃:

ber.: 338.1657 für [M–Br]⁺.

gef.: 338.1652.

3-(3-Methyl-1*H*-indol-2-yl)-1-phenyl-1*H*-benzo[*d*]imidazoliumbromid 69c



Es wurden 525 mg 3-Methyl-1*H*-indol **38**, 1035 mg 1-Phenyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol **61** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 1326 mg (82 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 273 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.38 (s, 3 H, Me-Indol), 7.23 (dd, 1 H, *J*₁ ≈ *J*₂ = 7.5 Hz, 5-H-Indol), 7.35 (dd, 1 H, *J*₁ = *J*₂ = 7.6 Hz, 6-H-Indol), 7.57 (d, 1 H, *J* = 8.1 Hz, 7-H-Indol), 7.72 – 7.92 (m, 7 H), 7.95 – 8.07 (m, 3 H), 10.76 (s, 1 H, 2-H-Benzimidazol), 12.09 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.9 (+, Me-Indol), 106.9 (0, 3-C-Indol), 112.0 (+), 114.0 (+), 114.2 (+), 119.7 (+), 120.0 (+), 122.3 (0), 123.8 (+), 125.5 (2 C, +), 126.8 (0), 128.1 (2 C, +),

130.4 (2 C, +), 130.9 (+), 131.8 (0), 132.8 (0), 134.1 (0), 143.8 ppm (+).

ESI-MS: m/z (%) = 324.1 (100) $[M-Br]^+$.

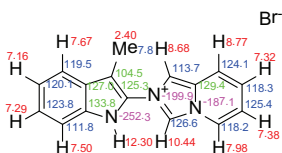
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3452, 1548, 1485, 1472, 1456, 1369, 1332, 1259, 1006, 750, 695, 678, 595, 438 cm^{-1} .

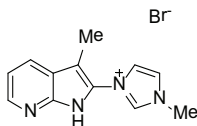
HR-ESI-MS: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BrN}_3$:

ber.: 324.1498 für $[M-Br]^+$.

gef.: 324.1497.

2-(3-Methyl-1*H*-indol-2-yl)imidazo[1,5-*a*]pyridiniumbromid 70a



1-Methyl-3-(3-methyl-1*H*-pyrrolo[2,3-*b*]pyridin-2-yl)-1*H*-imidazoliumbromid 71a

Es wurden 529 mg 3-Methyl-1*H*-pyrrolo[2,3-*b*]pyridin **41**, 438 mg (425 μ L) 1-Methyl-1*H*-imidazol **42** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid verwendet.

Ausbeute: 826 mg (70 %), gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 239 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.31 (s, 3 H, Me-Azaindol), 4.03 (s, 3 H, Me-Imidazol), 7.22 (dd, 1H, J = 7.9 Hz, J = 4.7 Hz, 5-H-Azaindol), 8.07 (s, 1 H, H-Imidazol), 8.13 (dd, 1 H, J = 7.9 Hz, J = 1.6 Hz, 4-H-Azaindol), 8.18 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2$ = 1.8 Hz, H-Imidazol), 8.37 (dd, 1 H, J = 4.7 Hz, J = 1.5 Hz, 6-H-Azaindol), 9.77 (s, 1 H, 2-H-Imidazol), 12.61 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.5 (+, Me-Azaindol), 36.3 (+, Me-Imidazol), 103.0 (0, 3-C-Azaindol), 116.5 (+), 119.6 (0), 123.2 (+), 124.3 (+), 125.7 (0), 128.3 (+), 137.6 (+), 144.8 (+), 145.8 ppm (0).

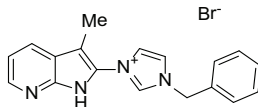
ESI-MS: m/z (%) = 213.1 (65) [M-Br]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3045, 1568, 1417, 1379, 1246, 1126, 1076, 859, 798, 774, 749, 679, 636, 614, 599, 539, 413 cm⁻¹.

HR-ESI-MS: C₁₂H₁₃BrN₄:

ber.: 213.1140 für [M-Br]⁺.

gef.: 213.1141.

1-Benzyl-3-(3-methyl-1*H*-pyrrolo[2,3-*b*]pyridin-2-yl)-1*H*-imidazoliumbromid 71b

Es wurden 529 mg 3-Methyl-1*H*-pyrrolo[2,3-*b*]pyridin **41**, 843 mg 1-Benzyl-1*H*-imidazol **44** und 741 mg *N*-Bromsuccinimid und Aceton als Lösungsmittel verwendet.

Ausbeute: 1063 mg (72 %), gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt über 300 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.33 (s, 3 H, Me-Azaindol), 5.64 (s, 2 H, CH₂), 7.22 (dd, 1 H, J = 7.9 Hz, J = 4.7 Hz, 5-H-Azaindol), 7.37–7.51 (m, 3 H), 7.58 (d, 2 H, J = 7.2 Hz, 2,6-H-Ph), 8.13 (dd, 1 H, J = 7.9 Hz, J = 1.4 Hz, 4-H-Azaindol), 8.19 (s, 1 H, H-Imidazol), 8.23 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2$ = 1.8 Hz, H-Imidazol), 8.37 (dd, 1 H, J = 4.7 Hz, J = 1.4 Hz, 6-H-Azaindol), 10.08 (s, 1 H, 2-H-Imidazol), 12.62 ppm (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.6 (+, Me-Azaindol), 52.4 (–, CH₂), 103.1 (0, 3-C-Indol), 116.5 (+), 119.7 (0), 123.0 (+), 123.8 (+), 125.7(0), 128.3 (+), 128.5 (2 C, +, Ph), 128.9 (+), 129.0 (2 C, +, Ph), 134.4 (0), 137.2 (+), 144.8 (+), 145.8 ppm (0).

ESI-MS: m/z (%) = 289.1 (100) [M–Br]⁺.

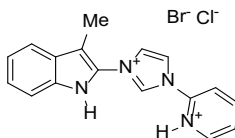
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2981, 1629, 1565, 1419, 1123, 1052, 900, 791, 770, 699, 651, 629, 462 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₁₈H₁₇BrN₄:

ber.: 289.1453 für [M–Br]⁺.

gef.: 289.1443.

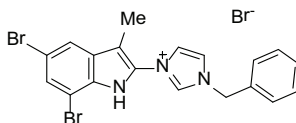
2-(3-(3-Methyl-1H-indol-2-yl)-1H-imidazolium-1-yl)pyridiniumbromidchlorid 82



Die Probe wurde im-NMR-Röhrchen vorbereitet und nur das ¹H-NMR-Spektrum wurde gemessen.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.38 (s, 3 H, Me-Indol), 7.02 (br. s, 1 H, NH-Py), 7.14 – 7.21 (m, 1 H), 7.25 – 7.33 (m, 1 H), 7.48 (d, 1 H, J = 8.2 Hz), 7.61 – 7.75 (m, 2 H), 8.20 – 8.34 (m, 2 H), 8.47 (dd, 1 H, J = 2.4 Hz, J = 1.6 Hz), 8.72 (ddd, 1 H, J = 4.9 Hz, J = 1.6 Hz, J = 0.8 Hz), 8.84 (dd, 1 H, J = 2.4 Hz, J = 1.6 Hz), 10.62 (s, 1 H, 2-H-Imidazol), 12.36 ppm (s, 1 H, NH).

1-Benzyl-3-(5,7-dibromo-3-methyl-1H-indol-2-yl)-1H-imidazoliumbromid 83



Ausbeute: 100 %, farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 281 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.29 (s, 3 H, Me-Indol), 5.62 (s, 2 H, CH₂), 7.39 – 7.51 (m, 3 H), 7.57 (d, 2 H, *J* = 7.2 Hz, 2,6-H-Ph) 7.89 (s, 1 H), 8.11 (s, 1 H), 8.17 (s, 1 H), 8.22 (s, 1 H), 10.04 (s, 1 H, 2-H-H-Imidazol), 12.41 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.5 (+, Me-Indol), 52.4 (–, CH₂), 104.3 (0, 3-C-Indol), 114.4 (0), 116.5 (+), 117.7 (0), 123.1 (+), 123.8 (+), 124.2 (+), 126.9 (0), 127.9 (0), 128.5 (+), 128.9 (+), 129.0 (+), 133.0 (0), 134.4 (0), 137.3 ppm (+, 2-C-Imidazol).

ESI-MS: *m/z* (%) = 443.9 (100) [M–Br]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3006, 1631, 1565, 1539, 1439, 1273, 11070, 915, 866, 855, 780, 754, 708, 660, 638, 626, 468, 412 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₁₉H₁₆Br₃N₃:

ber.: 443.9711 für [M–Br]⁺.

gef.: 443.9718.

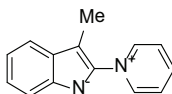
4.3 Versuche zu den Kapiteln 2.2 – 2.3

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Ylide 88a–d

Für die Deportionierung von 1 mmol Salz **40** wurden 60 mL des Anionenaustauschers (Amberlite® IRA-96) in eine Säule gefüllt und mit 3 L Wasser gewaschen. Danach wurde mit 200 mL Salzsäure (5 %) und 4 L Wasser gespült. Anschließend wurden 200 mL Natronlauge (8 %) in die Säule gefüllt. Nach 8 h wurde das Amberlite mit Wasser gespült bis ein pH-Wert von 7 erreicht wurde.

Die Salze **40** wurden jeweils in Wasser/Methanol (1:1) gelöst und auf die Säule aufgebracht. Nach dem Anionenaustausch wurde das überschüssige Lösungsmittel am Vakuum entfernt.

3-Methyl-2-(pyridinium-1-yl)indol-1-id **88a**^[60]



Es wurden 289 mg 1-(3-Methyl-1*H*-indol-2-yl)pyridiniumbromid **40a** verwendet.

Ausbeute: 206 mg (99 %), roter Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 75 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.38 (s, 3H, Me-Indol), 7.02 (ddd, 1 H, *J* = 8.2 Hz, *J* = 7.1 Hz, *J* = 1.0 Hz, 5-H-Indol), 7.14 (ddd, 1 H, *J* = 8.2 Hz, *J* = 7.1 Hz, *J* = 1.0 Hz, 6-H-Indol), 7.44 (d, 1 H, *J* = 8.2 Hz, 7-H-Indol), 7.59 (d, 1 H, *J* = 8.2 Hz, 4-H-Indol), 8.24 (dd, 2 H, *J*₁ ≈ *J*₂ = 7.8 Hz, 3,5-H-Py), 8.64 (t, 1 H, *J* = 7.8 Hz, 4-H-Py), 9.36 ppm (d, 2 H, *J* = 5.8 Hz, 2,6-H-Py).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 8.5 (+, Me-Indol), 102.1 (0, 3-C-Indol), 114.1 (+), 118.6 (+), 119.3 (+), 122.3 (+), 127.9 (2 C, +, Py), 128.4 (0), 135.8 (0), 137.4 (0), 144.2 (2 C, +, Py), 145.0 ppm (+).

ESI-MS: *m/z* (%) = 209.1 (100) [M+H]⁺.

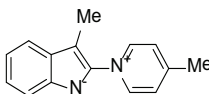
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3057, 2859, 1625, 1454, 1335, 1264, 1150, 1071, 745, 678 cm⁻¹.

HR-ESI-MS: C₁₄H₁₂N₂:

ber.: 209.1079 für [M+H]⁺.

gef.: 209.1077.

3-Methyl-2-(4-methylpyridinium-1-yl)indol-1-id **88b**^[60]



Es wurden 303 mg 4-Methyl-1-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)pyridiniumbromid **40b** verwendet.

Ausbeute: 219 mg (98 %), braunes Öl.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.32 (s, 3 H, Me-Indol), 2.75 (s, 3 H, Me-Py), 7.20 (ddd, 1 H, *J* = 8.1 Hz, *J* = 7.1 Hz, *J* = 1.1 Hz, 5-H-Indol), 7.33 (ddd, 1 H, *J* = 8.1 Hz, *J* = 7.1 Hz, *J* = 1.1 Hz, 6-H-Indol), 7.50 (d, 1 H, *J* = 8.1 Hz, 7-H-Indol), 7.70 (d, 1 H, *J* = 8.1 Hz, 4-H-Indol), 8.20 (d, 2 H, *J* = 6.7 Hz, 3,5-H-Py), 9.18 ppm (d, 2 H, *J* = 6.7 Hz, 2,6-H-Py).

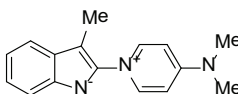
¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 7.6 (+, Me-Indol), 21.9 (+, Me-Py), 107.4 (0, 3-C-Indol), 112.1 (+), 119.8 (+), 120.3 (+), 124.2 (+), 128.5 (0), 129.7 (2 C, +, Py), 131.3 (0), 138.4 (0), 144.2 (2 C, +, Py), 161.3 ppm (0).

ESI-MS: *m/z* (%) = 223.0 (100) [M+H]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3057, 2973, 2857, 1635, 1468, 1333, 749 cm⁻¹.

HR-ESI-MS: C₁₅H₁₄N₂:ber.: 223.1235 für [M+H]⁺.

gef.: 223.1238.

2-(4-(Dimethylamino)pyridinium-1-yl)-3-methylindol-1-id 88c^[60]

Es wurden 322 mg 4-(Dimethylamino)-1-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)pyridiniumbromid **40c** verwendet.

Ausbeute: 209 mg (83 %), gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 77 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.30 (s, 3 H, Me-Indol), 3.23 (s, 6 H, NMe₂), 6.68 (m, 1 H, 5-H-Indol), 6.74 (m, 1 H, 6-H-Indol), 7.05 (d, 2 H, *J* = 7.8 Hz, 3,5-H-Py), 7.22 (d, 1 H, *J* = 7.9 Hz, 7-H-Indol), 7.28 (d, 1 H, *J* = 7.3 Hz, 4-H-Indol), 8.57 ppm (d, 2 H, *J* = 7.8 Hz, 2,6-H-Py).

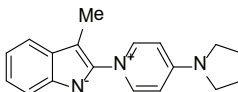
¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 9.2 (+, Me-Indol), 38.6 (2 C, +, NMe₂), 94.4 (0, 3-C-Indol), 107.2 (2 C, +, Py), 115.5 (+), 116.0 (+), 117.3 (+), 117.9 (+), 130.5 (0), 141.2 (2 C, +, Py), 141.6 (0), 141.8 (0), 155.1 ppm (0).

ESI-MS: *m/z* (%) = 252.1 (100) [M+H]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3056, 1644, 1372, 1214, 822, 748 cm⁻¹.

HR-ESI-MS: C₁₆H₁₈N₃:ber.: 252.1501 für [M+H]⁺.

gef.: 252.1504.

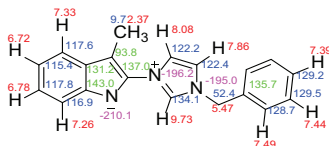
3-Methyl-2-(4-(pyrrolidin-1-yl)pyridinium-1-yl)indol-1-id 88d^[60]

Es wurden 358 mg 1-(3-Methyl-1*H*-indol-2-yl)-4-(pyrrolidin-1-yl)pyridiniumbromid **40d** verwendet.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Ylide 100–106

1 mmol Salz **64–71** wurde in 10 mL wässrigem Ethanol (50 %) gelöst und dann wurden 0.5 mL NaOH (3 M, 1.5 Äq.) zugetropft. Das Gemisch wurde für 30 Min. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

2-(1-Benzyl-1*H*-imidazolium-3-yl)-3-methylindol-1-id 100a



Es wurden 368 mg von Salz **65a** verwendet.

Ausbeute: 178 mg (62 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 106 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 2.37 (s, 3 H, Me), 5.47 (s, 2 H, CH₂), 6.72 (ddd, 1 H, *J* = 7.9 Hz, *J* = 6.8 Hz, *J* = 1.1 Hz), 6.78 (ddd, 1 H, *J* = 8.0 Hz, *J* = 6.8 Hz, *J* = 1.4 Hz), 7.26 (d, 1 H, *J* = 8.0 Hz), 7.33 (d, 1 H, *J* = 7.9 Hz), 7.38–7.51 (m, 5 H, Ph), 7.86 (s, 1 H), 8.08 (s, 1 H), 9.73 ppm (s, 1 H).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz): δ = 9.7 (+), 52.4 (–), 93.8 (0), 115.4 (+), 116.9 (+), 117.6 (+), 117.8 (+), 122.2 (+), 122.4 (+), 128.7 (2 C, +), 129.2 (+), 129.5 (2 C, +), 131.2 (0), 134.1 (+), 135.7 (0), 137.0 (0), 143.0 ppm (0).

¹⁵N-NMR (DMSO-*d*₆, 60 MHz): δ = −210.1, −196.2, −195.0 ppm.

ESI-MS: m/z (%) = 288.1 (100) $[M+H]^+$.

ESI-MS: m/z (%) = 286.1 (100) [M-H]⁻.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1633, 1566, 1543, 1496, 1454, 1383, 1333, 1231, 1170, 1124, 1102, 1079, 1006, 888, 821, 778, 757, 709, 647, 629, 564, 464, 407 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: C₁₉H₁₇N₃:

ber.: 288.1501 für $[M+H]^+$.

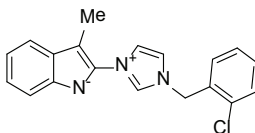
gef.: 288.1501.

HR-ESI-MS: C₁₉H₁₇N₃:

ber.: 286.1344 für $[M-H]^-$.

gef.: 286.1337.

2-(1-(2-Chlorbenzyl)-1*H*-imidazolium-3-yl)-3-methylindol-1-id 100b



Es wurden 403 mg von Salz **65b** verwendet.

Ausbeute: 254 mg (79 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 95 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.36 (s, 3 H, Me-Indol), 5.64 (s, 2 H, CH₂), 6.66 (dd, 1 H, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.0 Hz, 5-H-Indol), 6.72 (dd, 1 H, *J* = 7.9 Hz, *J* = 7.0 Hz, 6-H-Indol), 7.21 (d, 1 H, *J* = 8.0 Hz, 7-H-Indol), 7.28 (d, 1 H, *J* = 7.6 Hz, 4-H-Indol), 7.42–7.50 (m, 3 H), 7.58–7.61 (m, 1 H), 7.81 (s, 1 H, H-Imidazol), 8.12 (s, 1 H, H-Imidazol), 9.63 ppm (s, 1 H, 2-H-Imidazol).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 9.3 (+, Me-Indol), 49.9 (–, CH₂), 92.9 (0, 3-C-Indol), 114.7 (+), 116.5 (+), 116.9 (+), 117.0 (0), 121.7 (+), 122.1 (+), 127.7 (0), 128.0 (+), 129.5 (0), 129.8 (+), 130.4 (+), 130.7 (+), 130.8 (0), 132.5 (0), 132.6 (0), 134.0 (+, 2-C-Imidazol), 136.8 (0), 142.8 ppm (0).

ESI-MS: *m/z* (%) = 322.1 (100) $[M+H]^+$.

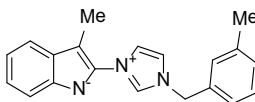
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1546, 1442, 1321, 1161, 1113, 1055, 821, 737, 680, 625, 452 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₁₉H₁₆ClN₃:

ber.: 322.1111 für $[M+H]^+$.

gef.: 322.1106.

3-Methyl-2-(1-(3-methylbenzyl)-1*H*-imidazolium-3-yl)indol-1-id 100c



Es wurden 382 mg von Salz **65c** verwendet.

Ausbeute: 211 mg (70 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 94 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.33 (s, 3 H, Me-Ph), 2.36 (s, 3 H, Me-Indol), 5.44 (s, 2 H, CH₂), 6.66 – 6.76 (m, 2 H), 7.21 – 7.23 (m, 2 H), 7.28 – 7.35 (m, 4 H), 7.88 (s, 1 H, H-Imidazol), 8.08 (s, 1 H, H-Imidazol), 9.70 ppm (s, 1 H, H-Imidazol).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 9.3 (+, Me-Indol), 20.9 (+, Me-Ph), 51.9 (–, CH₂), 92.8 (0, 3-C-Indol), 114.7 (+), 116.4 (+), 116.9 (+), 117.0 (+), 121.6 (+), 121.9 (+), 125.3 (+), 128.8 (+), 128.9 (+), 129.3 (+), 130.8 (0), 133.4 (+, 2-C-Imidazol), 135.1 (0), 136.8 (0), 138.3 (0), 142.7 ppm (0).

ESI-MS: *m/z* (%) = 302.1 (100) [M+H]⁺.

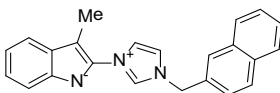
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1547, 1445, 1395, 1322, 1294, 1233, 1165, 1114, 1075, 966, 831, 743, 729, 632, 437 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₂₀H₁₉N₃:

ber.: 302.1657 für [M+H]⁺.

gef.: 302.1654.

3-Methyl-2-(1-(naphth-2-ylmethyl)-1*H*-imidazolium-3-yl)indol-1-id 100d



Es wurden 418 mg von Salz **65d** verwendet.

Ausbeute: 317 mg (94 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 119 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.38 (s, 3 H, Me-Indol), 5.66 (s, 2 H, CH₂), 6.67 (ddd, 1 H, *J* = 7.6 Hz, 6.7 Hz, 1.0 Hz, 5-H-Indol), 6.74 (ddd, 1 H, *J* = 7.9 Hz, 6.7 Hz, 1.3 Hz, 6-H-Indol), 7.23 (d, 1 H, *J* = 7.9 Hz, 7-H-Indol), 7.29 (d, 1 H, *J* = 7.6 Hz, 4-H-Indol), 7.54 – 7.59 (m, 2 H), 7.63 (dd, 1 H, *J* = 8.5 Hz, *J* = 1.7 Hz), 7.92 – 7.96 (m, 3 H), 7.99 (d, 1 H, *J* = 8.5 Hz), 8.03 (s, 1 H, H-Imidazol), 8.10 (s, 1 H, H-Imidazol), 9.77 ppm (s, 1 H, 2-H-Imidazol).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 9.4 (+, Me-Indol), 52.0 (–, CH₂), 92.7 (0, 3-C-Indol), 114.6 (+), 116.6 (+), 116.9 (2 C, +), 121.6 (+), 122.0 (+), 125.6 (+), 126.7 (2 C, +), 127.4 (+), 127.7 (+), 127.9 (+), 128.8 (+), 130.9 (0), 132.7 (0), 132.7 (0), 133.5 (+, 2-C-Imidazol), 137.1 (0), 142.9 ppm (0).

ESI-MS: m/z (%) = 338.1 (100) $[M+H]^+$.

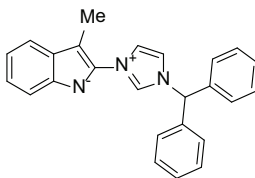
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1549, 1443, 1318, 1292, 1161, 1115, 863, 821, 777, 737, 614, 476 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3$:

ber.: 338.1657 für $[M+H]^+$.

gef.: 338.1656.

2-(1-Benzhydryl-1H-imidazolium-3-yl)-3-methylindol-1-id 100e



Es wurden 444 mg von Salz **65e** verwendet.

Ausbeute: 331 mg (91 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 229 °C.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz): δ = 2.35 (s, 3 H, Me-Indol), 6.65 (dd, 1 H, J = 7.7 Hz, J = 6.9 Hz, 5-H-Indol), 6.72 (dd, 1 H, J = 7.6 Hz, J = 6.9 Hz, 6-H-Indol), 7.19 (d, 1 H, J = 7.6 Hz, 7-H-Indol), 7.24 (s, 1 H, CH), 7.28 (d, 1 H, J = 7.7 Hz, 4-H-Indol), 7.35 – 7.37 (m, 4 H, H-Ph), 7.43 – 7.51 (m, 6 H, H-Ph), 7.85 (s, 1 H, H-Imidazol), 8.16 (s, 1 H, H-Imidazol), 9.51 ppm (s, 1 H, 2-H-Imidazol).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz): δ = 9.3 (+, Me-Indol), 65.7 (+, CH), 92.8 (0, 3-C-Indol), 114.6 (+), 116.6 (+), 116.9 (+), 121.5 (+), 121.8 (+), 128.1 (4 C, +, C-Ph), 128.8 (2 C, +, 4-C-Ph), 129.1 (4 C, +, C-Ph), 130.9 (0), 133.3 (+, 2-C-Imidazol), 136.9 (0), 137.4 (2 C, 0), 142.9 ppm. (0)

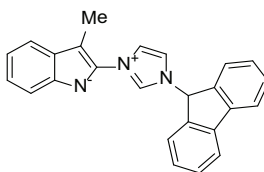
ESI-MS: m/z (%) = 364.0 (100) $[M+H]^+$.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1536, 1392, 1324, 1291, 1239, 1152, 1111, 1073, 834, 752, 729, 701, 656, 641, 475, 411 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_3$:

ber.: 364.1814 für $[M+H]^+$.

gef.: 364.1806.

2-(1-(9H-Fluoren-9-yl)-1H-imidazolium-3-yl)-3-methylindol-1-id 100f

Es wurden 442 mg von Salz **65f** verwendet.

Ausbeute: 314 mg (87 %), grauer Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 203 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.41 (s, 3 H, Me-Indol), 6.85 (dd, 1 H, $J \approx J = 7.1$ Hz, 5-H-Indol), 6.89 – 7.00 (m, 2 H), 7.30 (d, 1 H, $J = 8.0$ Hz), 7.38 – 7.48 (m, 4 H), 7.56 – 7.64 (m, 2 H), 7.67 (d, 2 H, $J = 7.5$ Hz), 8.04 (d, 2 H, $J = 7.6$ Hz), 8.12 (s, 1 H, H-Imidazol), 9.96 ppm (s, 1 H, 2-H-Imidazol).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 8.8 (+, Me-Indol), 62.5 (+, CH), 96.7 (0, 3-C-Indol), 114.9 (+), 116.5 (+), 117.8 (+), 119.3 (+), 120.1 (+), 121.0 (2 C, +, C-Fluoren), 121.2 (0), 122.9 (+), 125.4 (2 C, +, C-Fluoren), 128.4 (2 C, +, C-Fluoren), 129.5 (0), 130.2 (2 C, +, C-Fluoren), 135.4 (+, 2-C-Imidazol), 139.6 (0), 140.2 (2 C, 0, C-Fluoren), 140.4 ppm. (2 C, 0, C-Fluoren)

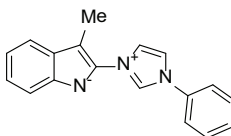
ESI-MS: m/z (%) = 362.1 (100) [M+H]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1539, 1452, 1394, 1296, 1074, 836, 736, 693, 661, 426 cm⁻¹.

HR-ESI-MS: C₂₅H₁₉N₃:

ber.: 362.1657 für [M+H]⁺.

gef.: 362.1658.

3-Methyl-2-(1-phenyl-1H-imidazolium-3-yl)indol-1-id 101a

Es wurden 354 mg von Salz **66a** verwendet.

Ausbeute: 235 mg (86 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 92 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.42 (s, 3 H, Me-Indol), 6.67 – 6.75 (m, 1 H, 5-H-Indol), 6.78

(ddd, 1 H, $J = 8.0$ Hz, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 6-H-Indol), 7.27 (d, 1 H, $J = 8.0$ Hz, 7-H-Indol), 7.33 (d, 1 H, $J = 7.5$ Hz, 4-H-Indol), 7.55 – 7.64 (m, 1 H, 4-H-Ph), 7.66 – 7.70 (m, 2 H, 3,5-H-Ph), 7.94 (d, 2 H, $J = 8.0$ Hz, 2,6-H-Ph), 8.32 (d, 1 H, $J = 2.0$ Hz, H-Imidazol), 8.44 (d, 1 H, $J = 2.0$ Hz, H-Imidazol), 9.99 ppm (s, 1 H, 2-H-Imidazol).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): $\delta = 9.3$ (+, Me-Indol), 93.7 (0, 3-C-Indol), 114.8 (+), 116.6 (+), 117.1 (+), 117.2 (+), 120.8 (+), 122.0 (2 C, +, C-Ph), 122.5 (+), 129.5 (+), 130.0 (2 C, +, C-Ph), 130.8 (0), 131.9 (0), 135.0 (0), 136.7 (+, 2-C-Imidazol), 142.8 ppm (0).

ESI-MS: m/z (%) = 274.1 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

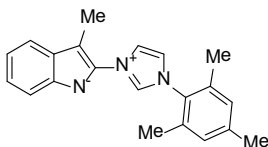
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1541, 1491, 1334, 1296, 1068, 767, 731, 693, 646, 527 \text{ cm}^{-1}$.

HR-ESI-MS: $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3$:

ber.: 274.1344 für $[\text{M}+\text{H}]^+$.

gef.: 274.1342.

2-(1-Mesityl-1H-imidazolium-3-yl)-3-methylindol-1-id 101b



Es wurden 396 mg von Salz **66b** verwendet.

Ausbeute: 312 mg (99 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 213 °C.

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): $\delta = 2.13$ (s, 6 H, 2,6-Me-Ph), 2.36 (s, 3 H, Me), 2.37 (s, 3 H, Me), 6.80 (dd, 1 H, $J \approx J = 7.3$ Hz, 5-H-Indol), 6.88 (dd, 1 H, $J \approx J = 7.4$ Hz, 5-H-Indol), 7.18 (s, 2 H, 3,5-H-Ph), 7.30 (d, 1 H, $J = 8.0$ Hz, 7-H-Indol), 7.40 (d, 1 H, $J = 7.7$ Hz, 4-H-Indol), 8.08 (s, 1 H, H-Imidazol), 8.39 (s, 1 H, H-Imidazol), 9.81 ppm (s, 1 H, 2-H-Imidazol).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): $\delta = 8.8$ (+, Me-Indol), 16.9 (2 C, +, 2,6-Me-Ph), 20.6 (+, 4-Me-Ph), 96.2 (0, 3-C-Indol), 115.5 (+), 116.0 (+), 117.6 (+), 118.6 (+), 122.9 (+), 123.7 (+), 128.7 (+), 129.2 (2 C, +, 3,5-C-Ph), 129.7 (0), 131.3 (0), 134.4 (2 C, 0, 2,6-C-Ph), 135.3 (+, 2-C-Imidazol), 140.2 (0), 140.7 ppm (0).

ESI-MS: m/z (%) = 316.1 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

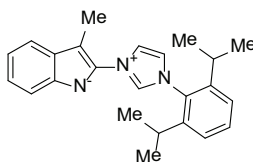
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2920, 1451, 1237, 851, 740, 668 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3$:

ber.: 316.1814 für $[\text{M}+\text{H}]^+$.

gef.: 316.1812.

2-(1-(2,6-Diisopropylphenyl)-1H-imidazolium-3-yl)-3-methylindol-1-id 101c



Es wurden 438 mg von Salz **66c** verwendet.

Ausbeute: 311 mg (87 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt über 300 °C.

¹H-NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz): 1.22 (d, 12 H, J = 6.8 Hz, Me), 2.36 (s, 3 H, Me-Indol), 2.42 (sept, 1 H, J = 6.8 Hz, CH), 6.69 (ddd, 1 H, J = 7.8 Hz, J = 6.6 Hz, J^3 = 0.8 Hz, 5-H-Indol), 6.76 (ddd, 1 H, J = 7.9 Hz, J = 6.6 Hz, J^5 = 1.3 Hz, 6-H-Indol), 7.25 (d, 1 H, J = 7.9 Hz, 7-H-Indol), 7.31 (d, 1 H, J = 7.8 Hz, 4-H-Indol), 7.49 (d, 2 H, J = 7.8 Hz, 3,5-H-Ph), 7.65 (t, 1 H, J = 7.8 Hz, 4-H-Ph), 8.20 (s, 1 H, H-Imidazol), 8.38 (s, 1 H, H-Imidazol), 9.89 ppm (br. s, 1 H, 2-H-Imidazol).

¹³C-NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz): δ = 9.1 (+, Me-Indol), 23.7 (2 C, +, Me), 23.8 (2 C, +, Me), 28.3 (2C, +, CH), 93.7 (0, 3-C-Indol), 114.8 (+), 116.7 (+), 117.1 (+), 122.6 (+), 124.3 (2 C, +, 3,5-C-Ph), 124.7 (+), 130.6 (0), 130.9 (0), 131.2 (+), 135.0 (+, 2-C-Imidazol), 136.7 (0), 142.9 (0), 145.2 ppm (2 C, 0, 2,6-C-Ph).

ESI-MS: m/z (%) = 358.1 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

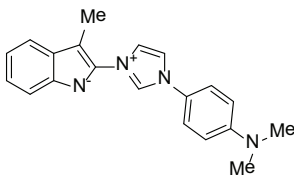
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2965, 1545, 1459, 1355, 1290, 1180, 1061, 804, 739 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_3$:

ber.: 358.2283 für $[\text{M}+\text{H}]^+$.

gef.: 358.2278.

2-(1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-1H-imidazolium-3-yl)-3-methylindol-1-id 101d



Es wurden 397 mg von Salz **66d** verwendet.

Ausbeute: 240 mg (76 %), gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 110 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): 2.42 (s, 3 H, Me-Indol), 2.99 (s, 6 H, NMe₂), 6.69 (dd, 1 H, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 5-H-Indol), 6.76 (dd, 1 H, *J* = 7.6 Hz, *J* = 7.4 Hz, 6-H-Indol), 6.88 (d, 2 H, 9.0 Hz, 3,5-H-Ph), 7.26 (d, 1 H, *J* = 7.6 Hz, 7-H-Indol), 7.32 (d, 1 H, *J* = 7.4 Hz, 4-H-Indol), 7.70 (d, 2 H, 9.0 Hz, 2,6-H-Ph), 8.24 (s, 1 H, H-Imidazol), 8.28 (s, 1 H, H-Imidazol), 9.86 ppm (s, 1 H, 2-H-Imidazol).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 9.2 (+, Me-Indol), 40.0 (2 C, +, NMe₂), 93.6 (0, 3-C-Indol), 112.3 (2 C, +, C-Ph), 112.7 (0), 114.8 (+), 116.5 (+), 117.0 (+), 117.1 (+), 120.4 (0), 120.9 (+), 122.2 (+), 122.6 (0), 122.8 (2 C, +, C-Ph), 123.9 (0), 125.5 (0), 130.8 (0), 131.3 (+, 2-C-Imidazol), 136.7 (0), 142.6 (0), 150.7 ppm (0).

ESI-MS: *m/z* (%) = 317.1 (25) [M+H]⁺.

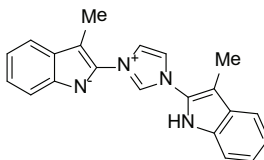
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1606, 1519, 1442, 1332, 1298, 1236, 1092, 1055, 944, 810, 741, 625, 517 cm⁻¹.

HR-ESI-MS: C₂₀H₂₀N₄:

ber.: 317.1766 für [M+H]⁺.

gef.: 317.1765.

3-Methyl-2-(1-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1*H*-imidazolium-3-yl)indol-1-id 103



Es wurden 407 mg von Salz **68** verwendet.

Ausbeute: 274 mg (84 %), gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 214 °C.

ESI-MS: m/z (%) = 248.1 (100) $[M+H]^+$.

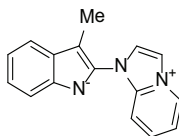
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1353, 1277, 723, 629, 421 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3$:

ber.: 248.1188 für $[M+H]^+$.

gef.: 248.1192.

2-(1*H*-Imidazo[1,2-*a*]pyridin-4-ium-1-yl)-3-methylindol-1-id 105b



Es wurden 328 mg von Salz **70b** verwendet.

Ausbeute: 162 mg (66 %), gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 119 °C.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 600 MHz): δ = 2.26 (s, 3 H, Me-Indol), 6.76 (dd, 1 H, J = 7.7 Hz, J = 7.0 Hz, 5-H-Indol), 6.83 (dd, 1 H, J = 7.2 Hz, J = 7.0 Hz, 6-H-Indol), 7.32 (d, 1 H, J = 7.7 Hz, 7-H-Indol), 7.38 (d, 1 H, J = 7.2 Hz, 4-H-Indol), 7.48 (dd, 1 H, J = 7.3 Hz, J = 6.9 Hz), 7.90 (dd, 1 H, J = 8.5 Hz, J = 7.3 Hz), 8.15 (d, 1 H, J = 8.5 Hz), 8.41 (s, 1 H), 8.46 (s, 1 H), 8.88 ppm (d, 1 H, J = 6.9 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 150 MHz): δ = 9.7 (+, Me-Indol), 95.7 (0, 3-C-Indol), 114.0 (+), 115.1 (+), 115.3 (+), 117.2 (+), 117.3 (+), 117.4 (+), 117.8 (+), 126.5 (+), 129.9 (+), 130.8 (0), 133.9 (+), 137.2 (0), 138.5 (0), 143.8 ppm (0).

$^{15}\text{N-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 60 MHz, MeNO_2): -212.5, -179.7, -159.3 ppm.

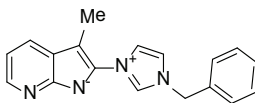
ESI-MS: m/z (%) = 248.1 (100) $[M+H]^+$.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1616, 1538, 1505, 1359, 1230, 1145, 740, 422 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3$:

ber.: 248.1188 für $[M+H]^+$.

gef.: 248.1188.

2-(1-Benzyl-1*H*-imidazolium-3-yl)-3-methylpyrrolo[2,3-*b*]pyridin-1-id 106b

Es wurden 369 mg von Salz **71b** verwendet.

Ausbeute: 236 mg (82 %), gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 120 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.36 (s, 3 H, Me-Indol), 5.54 (s, 2 H, CH₂), 6.66 (dd, 1 H, *J* = 7.6 Hz, *J* = 4.4 Hz, 5-H-Azaindol), 7.35–7.48 (m, 3 H), 7.51 (d, 2 H, *J* = 6.8 Hz, 2,6-H-Ph), 7.64 (dd, 1 H, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.4 Hz, 4-H-Azaindol), 7.91 (s, 1 H, H-Imidazol), 7.97 (dd, 1 H, *J* = 4.4 Hz, *J* = 1.4 Hz, 6-H-Azaindol), 8.12 (s, 1 H, H-Imidazol), 9.91 ppm (s, 1 H, 2-H-Imidazol).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 9.0 (+, Me-Indol), 51.9 (–, CH₂), 91.8 (0, 3-C-Indol), 111.0 (+), 121.6 (+), 122.1 (+), 123.1 (0), 124.0 (+), 128.3 (2 C, +, H-Ph), 128.7 (+), 129.0 (2 C, +, H-Ph), 133.9 (+), 135.2 (0), 138.1 (0), 139.5 (+), 154.3 ppm (0).

ESI-MS: *m/z* (%) = 289.1 (100) [M+H]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3139, 1601, 1550, 1453, 1390, 1301, 1279, 1158, 1122, 1072, 1030, 721, 658, 457 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₁₈H₁₆BrN₄:

ber.: 289.1453 für [M–Br]⁺.

gef.: 289.1450.

4.4 Versuche zu Kapitel 2.5

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Thione 112a–q und Selenon 115

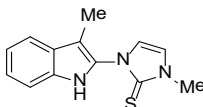
Methode A: In einem Kolben wurden die Salze **64–70** (0.5 mmol), Schwefel (32 mg, 1.0 mmol) und 3 mL *p*-Xylol vorgelegt. Danach wurde *t*-BuOK (62 mg, 0.55 mmol) dazugegeben und das Gemisch bei Rückflusstemperatur für 3 h erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Kieselgel zugegeben, das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch getrennt.

Methode B: Ein Kolben wurde mit dem Ylid **100–101** (0.5 mmol), Schwefel (32 mg, 1.0 mmol)

oder Selen (40 mg, 0.51 mmol) und *p*-Xylol (5 mL) befüllt und das Gemisch 3 h gekocht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der erhaltene Niederschlag mittels Säulenchromatographie gereinigt.

Methode C: Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre (mit Standard-Schlenk-Technik) durchgeführt. Das ausgeheizte Schlenk-Rohr wurde mit einem Septum und einem Stickstoffeinlass ausgestattet. Es wurde das entsprechende Salz **102** (0.5 mmol) eingesetzt und unter Rühren im Vakuum für 1 h bei 150 °C erhitzt. Danach wurde es abgekühlt und Schwefel (32 mg, 1.0 mmol), sowie 3 mL THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eis gekühlt und eine Lösung von Kalium-*t*-Amylat (0.32 mL, 0.55 mmol, 25 % im Toluol) über eine Kanüle zugegeben. Nach 2 h Rühren wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch getrennt.

1-Methyl-3-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1*H*-imidazol-2(3*H*)-thion **112a**



Das Thion **112a** wurde nach Methode A hergestellt. Es wurden 146 mg Salz **64a**, 32 mg Schwefel und 62 mg *t*-BuOK verwendet.

Ausbeute: 101 mg (83 %, 53 %*), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 186 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ = 2.31 (s, 3 H, Me-Indol), 3.68 (s, 3 H, Me-Imidazol), 6.81 (d, 1 H, *J* = 2.4 Hz, H-Imidazol), 6.94 (d, 1 H, *J* = 2.4 Hz, H-Imidazol), 7.16 (ddd, 1 H, *J* = 7.9 Hz, *J* = 7.1 Hz, *J'* = 1.0 Hz, 5-H-Indol), 7.24 (ddd, 1 H, *J* = 8.1 Hz, *J* = 7.1 Hz, *J'* = 1.2 Hz, 6-H-Indol), 7.36 (ddd, 1 H, *J* = 8.1 Hz, *J'* = 1.0 Hz, *J''* = 0.8 Hz, 7-H-Indol), 7.56 – 7.57 (m, 1 H, 4-H-Indol), 9.53 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ = 8.7 (+, Me-Indol), 35.3 (+, Me-Imidazol), 104.6 (0, 3-C-Indol), 111.5 (+), 118.0 (+), 118.6 (+), 119.0 (+), 120.0 (+), 123.2 (+), 127.7 (0), 128.5 (0), 133.7 (0), 163.5 ppm (0, C=S).

GC-MS: *m/z* (%) = 243.1 (100) [M]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3157, 1627, 1603, 1567, 1492, 1468, 1376, 1332, 1279, 1231, 1150, 959, 930, 847, 745, 689, 673, 615, 536, 427 cm⁻¹.

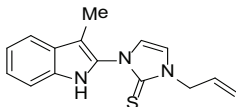
HR-ESI-MS: C₁₃H₁₄N₃S:

ber.: 244.0908 für [M+H]⁺.

gef.: 244.0909.

*Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

1-Allyl-3-(3-methyl-1H-indol-2-yl)-1H-imidazol-2(3H)-thion **112b**



Das Thion **112b** wurde nach Methode A hergestellt. Es wurden 159 mg Salz **64b**, 32 mg Schwefel und 62 mg *t*-BuOK verwendet.

Ausbeute: 99 mg (74 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 155 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2.36 (s, 3 H, Me-Indol), 4.78 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2 = 1.4$ Hz, H-Allyl), 4.79 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2 = 1.4$ Hz, H-Allyl), 5.35 – 5.43 (m, 2 H, H-Allyl), 5.98 – 6.08 (m, 1 H, H-Allyl), 6.86 (d, 1 H, $J = 2.5$ Hz, H-Imidazol), 6.70 (d, 1 H, $J = 2.5$ Hz, H-Imidazol), 7.20 (ddd, 1 H, $J = 7.8$ Hz, $J = 7.1$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 5-H-Indol), 7.28 (ddd, 1 H, $J = 8.1$ Hz, $J = 7.1$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 6-H-Indol), 7.39 (d, 1 H, $J = 8.1$ Hz, 7-H-Indol), 7.61 (d, 1 H, $J = 7.8$ Hz, 4-H-Indol), 9.56 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 8.8 (+, Me-Indol), 50.2 (–, CH₂), 104.7 (0, 3-C-Indol), 111.5 (+), 117.2 (+), 118.3 (+), 119.1 (+), 119.9 (–, CH₂), 120.0 (+), 123.2 (+), 127.7 (0), 128.4 (0), 131.4 (+, 2-C-Imidazol), 133.8 (0), 163.2 ppm (0, C=S).

GC-MS: m/z (%) = 269.0 (100) [M]⁺.

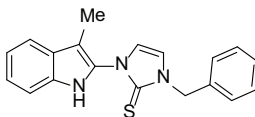
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3153, 3079, 1628, 1567, 1491, 1466, 1394, 1328, 1298, 1237, 1125, 1097, 985, 917, 733, 688, 671, 580, 534, 429 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₁₅H₁₆N₃S:

ber.: 270.1065 für [M+H]⁺.

gef.: 270.1062.

1-Benzyl-3-(3-methyl-1H-indol-2-yl)-1H-imidazol-2(3H)-thion **112c**



Das Thion **112c** wurde nach Methode B hergestellt. Es wurden 144 mg Ylid **100a** und 32 mg Schwefel verwendet.

Ausbeute: 153 mg (96 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 154 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2.31 (s, 3 H, Me-Indol), 5.31 (s, 2 H, CH₂), 6.69 (d, 1 H, J = 2.5 Hz, H-Imidazol), 6.92 (d, 1 H, J = 2.5 Hz, H-Imidazol), 7.15 (ddd, 1 H, J = 7.9 Hz, J = 7.0 Hz, J^d = 1.0 Hz, 5-H-Indol), 7.24 (ddd, 1H, J = 8.2 Hz, J = 7.0 Hz, J^d = 1.2 Hz, 6-H-Indol), 7.35–7.40 (m, 6 H), 7.56 (d, 1 H, J = 7.9 Hz, 4-H-Indol), 9.56 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 8.8 (+, Me-Indol), 51.3 (–, CH₂), 104.6 (0, 3-C-Indol), 111.5 (+), 117.3 (+), 118.3 (+), 119.0 (+), 119.9 (+), 123.2 (+), 127.7 (0), 128.4 (0), 128.4 (2 C, +, C-Ph), 128.5 (+), 129.0 (2 C, +, C-Ph), 133.7 (0), 135.2 (0), 163.5 ppm (0, C=S).

GC-MS: m/z (%) = 320.0 (100) [M+H]⁺.

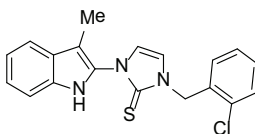
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3356, 3091, 2918, 1629, 1494, 1471, 1399, 1325, 1299, 1241, 745, 714, 670, 470, 433 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₁₉H₁₈N₃S:

ber.: 320.1221 für [M+H]⁺.

gef.: 320.1217.

1-(2-Chlorbenzyl)-3-(3-methyl-1H-indol-2-yl)-1H-imidazol-2(3H)-thion **112d**



Das Thion **112d** wurde nach Methode B hergestellt. Es wurden 161 mg Ylid **100b** und 32 mg Schwefel verwendet.

Ausbeute: 168 mg (95 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 142 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2.31 (s, 3 H, Me-Indol), 5.44 (s, 2 H, CH₂), 6.79 (d, 1 H, J = 2.5 Hz, H-Imidazol), 6.94 (d, 1 H, J = 2.5 Hz, H-Imidazol), 7.13 – 7.17 (m, 1 H, 5-H-Indol),

7.22 – 7.33 (m, 3 H), 7.36 (d, 1 H, $J = 8.1$ Hz), 7.43 – 7.47 (m, 2 H), 7.56 (d, 1 H, $J = 7.9$ Hz), 9.55 ppm (s, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 8.8$ (+, Me-Indol), 48.7 (–, CH_2), 104.8 (0, 3-C-Indol), 111.5 (+), 117.6 (+), 118.4 (+), 119.1 (+), 120.0 (+), 123.2 (+), 127.5 (+), 127.8 (0), 128.4 (0), 129.9 (+), 129.9 (+), 130.8 (+), 133.0 (0), 133.8 (0), 133.8 (0), 163.9 ppm (0, C=S).

GC-MS: m/z (%) = 353.0 (100) $[\text{M}]^+$.

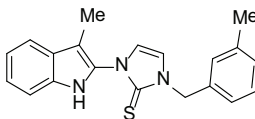
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3159, 1628, 1469, 1399, 13110, 1237, 1054, 744, 135, 705, 673, 588, 239, 451, 426 \text{ cm}^{-1}$.

HR-ESI-MS: $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{S}$:

ber.: 376.0651 für $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

gef.: 376.0651.

1-(3-Methyl-1H-indol-2-yl)-3-(3-methylbenzyl)-1H-imidazol-2(3H)-thion **112e**



Das Thion **112e** wurde nach Methode B hergestellt. Es wurden 111 mg Ylid **100c** und 32 mg Schwefel verwendet.

Ausbeute: 150 mg (90 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 156 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 2.31$ (s, 3 H, Me-Indol), 2.37 (s, 3 H, Me-Ph), 5.26 (s, 2 H, CH_2), 6.68 (d, 1 H, $J = 2.5$ Hz, H-Imidazol), 6.92 (d, 1 H, $J = 2.5$ Hz, H-Imidazol), 7.13 – 7.30 (m, 6 H), 7.37 (d, 1 H, $J = 8.2$ Hz), 7.56 (d, 1 H, $J = 7.9$ Hz), 9.59 ppm (br. s, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 8.8$ (+, Me-Indol), 21.5 (+, Me-Ph), 51.4 (–, CH_2), 104.7 (0, 3-C-Indol), 111.5 (+), 117.4 (+), 118.3 (+), 119.1 (+), 120.0 (+), 123.2 (+), 125.7 (+), 127.8 (0), 128.5 (0), 129.0 (+), 129.3 (+), 129.3 (+), 133.8 (0), 135.2 (0), 138.9 (0), 163.5 ppm (0, C=S).

GC-MS: m/z (%) = 333.1 (55) $[\text{M}]^+$.

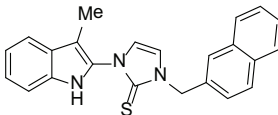
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3158, 1567, 1454, 1391, 1329, 1237, 1122, 729, 693, 673, 589, 539, 519, 432 \text{ cm}^{-1}$.

HR-ESI-MS: $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$:

ber.: 356.1197 für $[M+Na]^+$.

gef.: 356.1194.

1-(3-Methyl-1*H*-indol-2-yl)-3-(2-naphthylmethyl)-1*H*-imidazol-2(3*H*)-thion 112f



Das Thion **112f** wurde nach Methode B hergestellt. Es wurden 169 mg Ylid **100d** und 32 mg Schwefel verwendet.

Ausbeute: 174 mg (94 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 205 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 2.13 (s, 3 H, Me-Indol), 5.49 (s, 2 H, CH₂), 7.07 (ddd, 1 H, J = 7.9 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.0 Hz), 7.17 (ddd, 1 H, J = 8.2 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.1 Hz), 7.33 – 7.35 (m, 2 H), 7.44 (d, 1 H, J = 2.5 Hz, H-Imidazol), 7.50 – 7.56 (m, 3 H), 7.60 (dd, 1 H, J = 8.2 Hz, J = 1.6 Hz), 7.89 – 7.95 (m, 4 H), 11.43 ppm (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 8.1 (+, Me-Indol), 50.3 (–, CH₂), 105.2 (0, 3-C-Indol), 111.3 (+), 118.5 (+), 118.7 (+), 118.8 (+), 119.6 (+), 122.1 (+), 125.9 (+), 126.1 (+), 126.4 (+), 126.6 (+), 127.0 (0), 127.6 (+), 127.7 (+), 128.2 (+), 128.2 (0), 132.4 (0), 132.7 (0), 133.6 (0), 134.2 (0), 164.4 ppm (0, C=S).

GC-MS: m/z (%) = 369.4 (80) $[M]^+$.

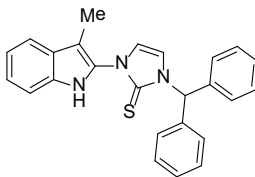
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3166, 1602, 1493, 1472, 1403, 1328, 1298, 1242, 1122, 956, 811, 776, 758, 738, 710, 670, 603, 541, 521, 477, 442 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₂₃H₂₀N₃S:

ber.: 370.1378 für $[M+H]^+$.

gef.: 370.1375.

1-Benzhydryl-3-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1*H*-imidazol-2(3*H*)-thion 112g



Das Thion **112g** wurde nach Methode B hergestellt. Es wurden 182 mg Ylid **100e** und 32 mg Schwefel verwendet.

Ausbeute: 123 mg (62 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 201 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2.33 (s, 3 H, Me-Indol), 6.69 (d, 1 H, J = 2.5 Hz, H-Imidazol), 6.95 (d, 1 H, J = 2.5 Hz, H-Imidazol), 7.12 – 7.16 (m, 1 H, 5-H-Indol), 7.21 – 7.25 (m, 5 H), 7.33 – 7.42 (m, 7 H), 7.47 (s, 1 H, CH), 7.56 (d, 1 H, J = 7.8 Hz, 4-H-Indol), 9.59 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 8.9 (+, Me-Indol), 64.0 (+, CH), 104.5 (0, 3-C-Indol), 111.5 (+), 116.8 (+), 118.0 (+), 119.0 (+), 120.0 (+), 123.2 (+), 127.8 (0), 128.3 (2 C, +, 4-C-Ph), 128.5 (0), 128.6 (4 C, +, C-Ph), 128.9 (4 C, +, C-Ph), 133.7 (0), 138.3 (2 C, 0), 163.9 ppm (0, C=S).

GC-MS: m/z (%) = 395.2 (20) [M]⁺.

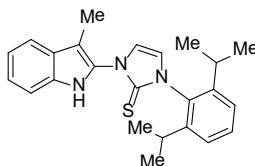
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3166, 1627, 1489, 1469, 1449, 1397, 1324, 1119, 1095, 1004, 750, 738, 716, 699, 673, 647, 582, 515, 463, 423 cm⁻¹.

HR-ESI-MS: C₂₅H₂₂N₃S:

ber.: 396.1534 für [M+H]⁺.

gef.: 396.1530.

1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-(3-methyl-1H-indol-2-yl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-thion **112i**



Das Thion **112i** wurde nach Methode B hergestellt. Es wurden 179 mg Ylid **101c** und 32 mg Schwefel verwendet.

Ausbeute: 207 mg (100 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt über 300 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.17 (d, 6 H, J = 6.9 Hz, Me), 1.31 (d, 6 H, J = 6.9 Hz, Me), 2.41 (s, 3 H, Me-Indol), 2.66 (sep, 2 H, CH, J = 6.9 Hz, CH), 6.81 (d, 1 H, J = 2.4 Hz, H-Imidazol), 7.14 – 7.18 (m, 2 H), 7.22 – 7.26 (m, 1 H), 7.31 (d, 2 H, J = 7.8 Hz, 3,5-H-Ph), 7.38 (d, 1 H, J = 8.1 Hz), 7.48 (d, 1 H, J = 7.8 Hz), 7.58 (d, 1 H, J = 7.8 Hz), 9.96 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 9.1 (+, Me-Indol), 23.5 (2 C, +, Me), 24.6 (2 C, +, Me), 28.8 (2 C, +, CH), 104.2 (0, 3-C-Indol), 111.5 (+), 118.4 (+), 119.0 (+), 119.5 (+), 120.0 (+), 123.2 (+), 124.4 (2C, +, 3,5-C-Ph), 127.9 (0), 128.7 (0), 130.4 (+), 133.0 (0), 133.7 (0), 146.5 (2 C, 0, 2,6-C-Ph), 165.1 ppm (0, C=S).

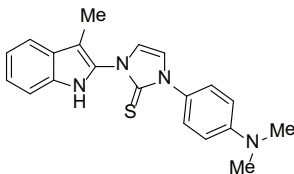
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436, 3158, 3079, 2959, 1613, 1466, 1359, 1240, 1123, 1097, 937, 805, 747, 683, 608 cm⁻¹.

HR-ESI-MS: C₂₄H₂₇N₃S:

ber.: 390.2004 für [M+H]⁺.

gef.: 390.2004.

1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-3-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1,3-dihydro-2*H*-imidazol-2-thion **112j**



Das Thion **112j** wurde nach Methode B hergestellt. Es wurden 158 mg Ylid **101d** und 32 mg Schwefel verwendet.

Ausbeute: 94 mg (54 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 256 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 2.39 (s, 3 H, Me-Indol), 3.03 (s, 6 H, NMe₂), 6.83 (d, 2 H, J = 8.8 Hz, 3,5-H-Ph), 6.96 (d, 1 H, J = 2.4 Hz, H-Imidazol), 7.06 (d, 1 H, J = 2.4 Hz, H-Imidazol), 7.14 – 7.18 (m, 1 H, 5-H-Indol), 7.23 – 7.27 (m, 1 H, 6-H-Indol), 7.38 (d, 1 H, J = 8.1 Hz, 7-H-Indol), 7.44 (d, 2 H, J = 8.8 Hz, 2,6-H-Ph), 7.58 (d, 1 H, J = 7.8 Hz, 4-H-Indol), 9.66 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 8.9 (+, Me-Indol), 40.5 (2 C, +, NMe₂), 104.7 (0, 3-C-Indol), 111.6 (+), 112.2 (2 C, +, C-Ph), 118.3 (+), 119.0 (+), 119.5 (+), 119.9 (+), 123.1 (+), 126.5 (0),

127.0 (2 C, +, C-Ph), 127.8 (0), 128.7 (0), 133.9 (0), 150.5 (0), 164.0 ppm (0, C=S).

GC-MS: m/z (%) = 348.2 (30) $[M]^+$.

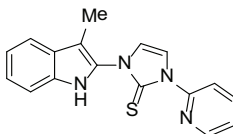
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3294, 1738, 1611, 1520, 1489, 1472, 1351, 1330, 1310, 1226, 1194, 1099, 982, 936, 811, 741, 732, 671, 642, 599, 585, 566, 527, 504, 439 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}$:

ber.: 349.1487 für $[M+H]^+$.

gef.: 349.1488.

1-(3-Methyl-1H-indol-2-yl)-3-(pyridin-2-yl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-thion 1121



Das Thion **1121** wurde nach Methode C hergestellt. Es wurden 178 mg Salz **67a**, 32 mg Schwefel und 0.32 mL Kalium-*t*-Amylat verwendet.

Ausbeute: 121 mg (79 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 197 °C.

^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz): δ = 2.21 (s, 3 H, Me-Indol), 7.12 (d, 1 H, J = 2.3 Hz, H-Imidazol), 7.16 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2$ = 7.2 Hz, 5-H-Indol), 7.23 – 7.27 (m, 1 H, 6-H-Indol), 7.32 (d, 1 H, J = 8.1 Hz, 7-H-Indol), 7.56 (d, 1 H, J = 7.9 Hz, 4-H-Indol), 7.61 (d, 1 H, J = 2.3 Hz, H-Imidazol), 7.68 – 7.72 (m, 1 H), 8.08 – 8.10 (m, 1 H), 8.43 – 8.47 (m, 2 H), 13.59 ppm (br. s, 1 H, NH).

^{13}C -NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz): δ = 8.1 (+, Me-Indol), 108.7 (0, 3-C-Indol), 111.7 (+), 115.0 (+), 118.2 (+), 119.6 (+), 120.4 (+), 122.7 (+), 124.2 (+), 124.3 (+), 127.1 (0), 134.1 (0), 138.3 (+), 145.6 (0), 147.5 (+), 164.9 ppm (0, C=S).

GC-MS: m/z (%) = 306.1 (40) $[M]^+$.

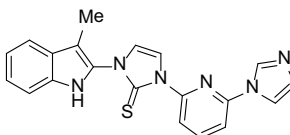
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3274, 1591, 1440, 1355, 1229, 941, 740, 672, 568, 506, 441 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}$:

ber.: 307.1017 für $[M+H]^+$.

gef.: 307.1014.

1-(6-(1*H*-Imidazol-1-yl)pyridin-2-yl)-3-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1,3-dihydro-2*H*-imidazol-2-thion **112m**



Das Thion **112m** wurde nach Methode C hergestellt. Es wurden 210 mg Salz **67b**, 32 mg Schwefel und 0.32 mL Kalium-*t*-Amylat verwendet.

Ausbeute: 110 mg (59 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 237 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2.34 (s, 3 H, Me-Indol), 7.00 (d, 1 H, J = 2.7 Hz, H-Imidazol), 7.15 – 7.29 (m, 3 H), 7.30 (d, 1 H, J = 8.0 Hz), 7.38 (d, 1 H, J = 8.3 Hz), 7.61 (d, 1 H, J = 7.8 Hz), 7.64 (s, 1 H), 7.70 (d, 1 H, J = 2.7 Hz, H-Imidazol), 7.95 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2$ = 8.0 Hz), 8.37 (s, 1 H), 9.03 (d, 1 H, J = 8.1 Hz), 9.62 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 8.6 (+, Me-Indol), 106.6 (0, 3-C-Indol), 110.7 (+), 111.6 (+), 115.8 (+), 116.1 (+), 116.5 (+), 119.4 (+), 119.5 (+), 120.0 (+), 123.5 (+), 127.6 (0), 127.6 (0), 130.9 (+), 134.1 (0), 135.0 (+), 141.1 (+), 147.5 (0), 148.6 (0), 164.2 ppm (0, C=S).

GC-MS: m/z (%) = 372.1 (30) $[M]^+$.

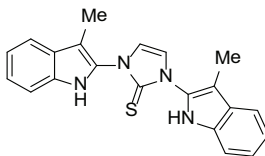
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3054, 1581, 1440, 1382, 1349, 1310, 1233, 1059, 1020, 939, 795, 749, 728, 650, 515, 436 cm⁻¹.

HR-ESI-MS: C₂₀H₁₆N₆S:

ber.: 373.1235 für $[M+H]^+$.

gef.: 373.1234.

1,3-Bis(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1,3-dihydro-2*H*-imidazol-2-thion **112n**



Das Thion **112n** wurde nach Methode B hergestellt. Es wurden 163 mg Ylid **67b** und 32 mg Schwefel verwendet.

Ausbeute: 126 mg (70 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 271 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): 2.19 (s, 6 H, Me-Indol), 7.09 (ddd, 2 H, *J* = 7.8 Hz, *J* = 7.0 Hz, *J*^s = 0.8 Hz, 5-H-Indol), 7.20 (ddd, 2 H, *J* = 8.2 Hz, *J* = 7.0 Hz, *J*^s = 1.0 Hz, 6-H-Indol), 7.38 (d, 2 H, *J* = 8.2 Hz, 7-H-Indol), 7.54 (s, 2 H, 4,5-H-Imidazol), 7.59 (d, 2 H, *J* = 7.8 Hz, 4-H-Indol), 11.55 ppm (s, 2 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 8.2 (2 C, +, Me-Indol), 105.4 (2 C, 0, 3-C-Indol), 111.4 (2 C, +), 118.8 (2 C, +), 118.9 (2 C, +), 120.2 (2 C, +), 122.2 (2 C, +), 127.0 (2 C, 0), 127.9 (2 C, 0), 133.7 (2 C, 0), 166.0 ppm (0, C=S).

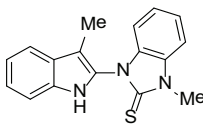
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3224, 1625, 1492, 1463, 1355, 1239, 1121, 1095, 937, 736, 672, 592, 521, 442 cm⁻¹.

HR-ESI-MS: C₂₁H₁₉N₄S:

ber.: 359.1330 für [M+H]⁺.

gef.: 359.1331.

1-Methyl-3-(3-methyl-1H-indol-2-yl)-1,3-dihydro-2H-benzo[d]imidazol-2-thion **112o**



Das Thion **112o** wurde nach Methode A hergestellt. Es wurden 171 mg Salz **69a** und 32 mg Schwefel verwendet.

Ausbeute: 56 mg (38 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 203 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2.08 (s, 3 H, Me-Indol), 3.67 (s, 3 H, Me-Benzimidazol), 6.87 (d, 1 H, *J* = 7.8 Hz), 7.08 – 7.27 (m, 6 H), 7.56 (d, 1 H, *J* = 7.9 Hz), 8.50 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 8.7 (+, Me-Indol), 31.3 (+, Me-Benzimidazol), 108.8 (0, 3-C-

Indol), 109.2 (+), 110.3 (+), 111.7 (+), 119.5 (+), 119.9 (+), 123.4 (+), 123.8 (2 C, +), 125.0 (0), 127.9 (0), 132.6 (2C, 0), 134.7 (0), 171.1 ppm (0, C=S).

GC-MS: m/z (%) = 293.1 (30) $[M]^+$.

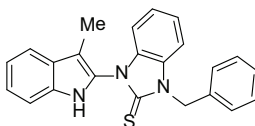
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3225, 1627, 1480, 1459, 1376, 1330, 1240, 1220, 1120, 739, 688, 607, 577, 539, 422 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$:

ber.: 294.1065 für $[M+H]^+$.

gef.: 294.1066.

1-Benzyl-3-(3-methyl-1*H*-indol-2-yl)-1,3-dihydro-2*H*-benzo[d]imidazol-2-thion 112p



Das Thion **112p** wurde nach Methode A hergestellt. Es wurden 209 mg Salz **69b** und 32 mg Schwefel verwendet.

Ausbeute: 138 mg (75 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 188 °C.

¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 2.20 (s, 3 H, Me-Indol), 5.62 (d, 2 H, CH_2 , J = 8.8 Hz), 6.95 – 6.98 (m, 1 H), 7.13 – 7.45 (m, 11 H), 7.66 (d, 1 H, J = 7.9 Hz), 8.43 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 8.8 (+, Me-Indol), 48.6 (–, CH_2), 109.0 (0, 3-C-Indol), 110.0 (+), 110.3 (+), 111.6 (+), 119.6 (+), 120.0 (+), 123.5 (+), 123.7 (+), 123.8 (+), 125.2 (0), 127.8 (+), 128.0 (0), 128.1 (+), 128.9 (+), 132.1 (0), 132.7 (0), 134.8 (0), 135.3 (0), 171.7 ppm (0, C=S).

GC-MS: m/z (%) = 369.1 (30) $[M]^+$.

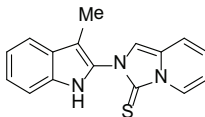
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3182, 1601, 1478, 1454, 1386, 1330, 1310, 1240, 1178, 739, 693, 601, 583, 420 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$:

ber.: 370.1378 für $[M+H]^+$.

gef.: 370.1377.

2-(3-Methyl-1H-indol-2-yl)imidazo[1,5-a]pyridin-3(2H)-thion **112q**



Das Thion **112p** wurde nach Methode B hergestellt. Es wurden 124 mg Ylid **105a** und 32 mg Schwefel verwendet.

Ausbeute: 246 mg (88 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 216 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2.36 (s, 3 H, Me-Indol), 6.56 (ddd, 1 H, J = 7.4 Hz, J = 6.4 Hz, J = 1.1 Hz, 5-H-Indol), 6.79 (ddd, 1 H, J = 9.4 Hz, J = 6.4 Hz, J = 0.8 Hz, 6-H-Indol), 7.15 – 7.27 (m, 4 H), 7.36 (ddd, 1 H, J = 8.1 Hz, J = 0.9 Hz, J = 0.8 Hz), 7.59 (d, 1 H, J = 8.0 Hz), 8.30 (ddd, 1 H, J = 7.5 Hz, J = 2.1 Hz, J = 1.0 Hz), 9.88 ppm (br. s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 9.0 (+, Me-Indol), 105.3 (0, 3-C-Indol), 107.8 (+), 111.7 (+), 112.8 (+), 117.2 (+), 119.2 (+), 120.1 (+), 123.2 (+), 123.5 (+), 124.9 (+), 127.7 (0), 127.8 (0), 128.1 (0), 133.9 (0), 153.9 ppm (0, C=S).

GC-MS: m/z (%) = 279.1 (45) $[M]^+$.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3100, 1645, 1436, 1332, 741, 684, 641, 508, 443, 423 cm⁻¹.

HR-ESI-MS: C₁₆H₁₃N₃S:

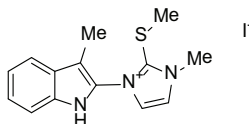
ber.: 280.0908 für $[M+H]^+$.

gef.: 280.0907.

1-Methyl-3-(3-methyl-1H-indol-2-yl)-2-(methylthio)-1H-imidazoliumiodid **114**

Das Thion **112a** (487 mg, 2 mmol) wurde in 15 mL Aceton gelöst und dazu wurde tropfenweise Iodmethan (1419 mg 0.62 mL, 10 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt und im Vakuum eingengt. Der entstandene Niederschlag wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 740 mg (96 %), gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 156 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ = 2.19 (s, 3 H, Me-Indol), 2.38 (s, 3 H, SMe-Imidazol), 4.06 (s, 3 H, NMe-Imidazol), 7.17 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2$ = 7.5 Hz, 5-H-Indol), 7.30 (dd, 1 H, $J_1 \approx J_2$ = 7.6 Hz, 6-H-Indol), 7.48 (d, 1 H, J = 8.2 Hz, 7-H-Indol), 7.67 (d, 1 H, J = 7.9 Hz, 4-H-Indol), 8.21 (d, 1 H, J = 2.1 Hz, H-Imidazol), 8.25 (d, 1 H, J = 2.1 Hz, H-Imidazol), 11.72 ppm (s, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ = 7.6 (+, Me-Indol), 17.1 (+, SMe-Imidazol), 36.9 (+, NMe-Imidazol), 107.5 (0, 3-C-Indol), 111.9 (+), 119.6 (+), 119.9 (+), 123.7 (+), 124.3 (0), 125.7 (+), 126.2 (+), 126.3 (0), 133.7 (0), 144.1 ppm (0, 2-C-Imidazol).

ESI-MS: m/z (%) = 258.0 (100)[M-I] $^+$.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1629, 1559, 1484, 1450, 1387, 1329, 1225, 1156, 1128, 986, 768, 757, 746, 703, 688, 663, 582, 522, 427 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{IS}$:

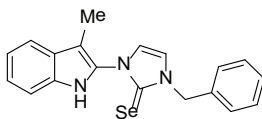
ber.: 258.1065 für [M-I] $^+$.

gef.: 258.1062.

1-Benzyl-3-(3-methyl-1H-indol-2-yl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-selenon 115

Das Selenon **115** wurde nach Methode B hergestellt. Es wurden 124 mg Ylid **105a** und 40 mg Selen verwendet.

Ausbeute: 172 mg (94 %), gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 178 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 2.31 (s, 3 H, Me-Indol), 5.42 (s, 2 H, CH_2), 6.84 (d, 1 H, J = 2.4 Hz, H-Imidazol), 7.07 (d, 1 H, J = 2.4 Hz, H-Imidazol), 7.17 (ddd, 1 H, J = 8.1 Hz, J = 7.2 Hz, J = 1.0 Hz, 5-H-Indol), 7.27 (ddd, 1 H, J = 8.2 Hz, J = 7.1 Hz, J = 1.2 Hz, 6-H-Indol), 7.32 – 7.46 (m, 6 H), 7.58 (dd, 1 H, J = 7.9 Hz, J = 0.5 Hz, 4-H-Indol), 9.50 ppm (s, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 8.8 (+, Me-Indol), 53.4 (–, CH_2), 105.6 (0, 3-C-Indol), 111.6 (+), 119.1 (+), 119.2 (+), 120.1 (+), 121.0 (+), 123.5 (+), 127.8 (0), 128.6 (+), 128.7 (2 C, +, Ph),

¹⁵N-NMR (CDCl₃, 60 MHz, MeNO₂): −218.7, −199.8, −182.3 ppm.

¹¹B-NMR (CDCl₃, 128 MHz, BF₃•Et₂O): −1.33 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3445, 2860, 1639, 1488, 1455, 1344, 1235, 1123, 747, 712 cm^{−1}.

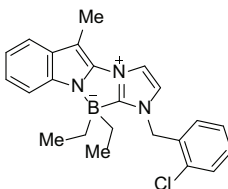
GC-MS: m/z (%) = 355.4 (3) [M]⁺.

HR-ESI-MS: C₂₃H₂₆BN₃:

ber.: 356.2298 für [M+H]⁺.

gef.: 356.2298.

1-(2-Chlorbenzyl)-11,11-diethyl-5-methyl-1,11-dihydroimidazo[2',1':3,4][1,4,2]diazaborolo[1,5-*a*]indolium-11-id 116b



Es wurden 322 mg Ylid **100b** verwendet.

Ausbeute: 253 mg (65 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 148 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.38 (t, 6 H, J = 7.3 Hz, Me), 0.64 (dq, 2 H, J^2 = 15.3 Hz, J = 7.4 Hz, BCH₂), 0.85 (dq, 2 H, J^2 = 15.3 Hz, J = 7.4 Hz, BCH₂), 2.41 (s, 3 H, Me-Indol), 5.32 (s, 2 H, CH₂), 6.86 (d, 1 H, J = 2.0 Hz, H-Imidazol), 6.94 (ddd, 1 H, J = 7.8 Hz, J = 6.9 Hz, J = 1.0 Hz, 5-H-Indol), 7.02 (ddd, 1 H, J = 8.1 Hz, J = 6.9 Hz, J = 1.2 Hz, 6-H-Indol), 7.12 (dd, 1 H, J = 7.6 Hz, J = 1.6 Hz, 7-H-Indol), 7.23 (ddd, 1 H, J = 7.6 Hz, J = 7.6 Hz, J = 1.4 Hz), 7.28 (ddd, 1 H, J = 7.7 Hz, J = 7.6 Hz, J = 1.6 Hz), 7.33 (d, 1 H, J = 8.1 Hz), 7.41 – 7.43 (m, 2 H), 7.46 ppm (d, 1 H, J = 7.8 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 8.2 (+, Me-Indol), 11.1 (2 C, +, Me), 14.2 (br. m, 2 C, −, BCH₂), 49.6 (−, CH₂), 89.6 (0, 3-C-Indol), 112.3 (+), 113.9 (+), 117.3 (+), 118.4 (+), 120.1 (+), 122.2 (+), 127.8 (+), 130.1 (+), 130.2 (+), 130.5 (+), 131.5 (0), 132.1 (0), 133.7 (0), 136.0 (0), 136.0 (0), 176.0 ppm (br. m, 0, 2-C-Imidazol).

¹¹B-NMR (CDCl₃, 128 MHz, BF₃•Et₂O): −1.36 ppm.

GC-MS: m/z (%) = 360.2 (100) $[M-Et]^+$.

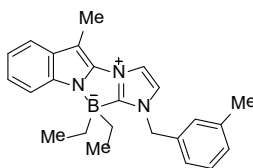
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2864, 1635, 1485, 1451, 1342, 1136, 1056, 875, 839, 774, 743, 730, 682, 643, 445 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BClN}_3$:

ber.: 390.1908 für $[M+H]^+$.

gef.: 390.1904.

11,11-Diethyl-5-methyl-1-(3-methylbenzyl)-1,11-dihydroimidazo[2',1':3,4][1,4,2]diazaborolo[1,5-*a*]indolium-11-id 116c



Es wurden 301 mg Ylid **100c** verwendet.

Ausbeute: 115 mg (31 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 138 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 0.55 (t, 6 H, J = 7.3 Hz, Me), 0.81 (dq, 2 H, J^2 = 15.2 Hz, J = 7.3 Hz, BCH_2), 1.01 (dq, 2 H, J^2 = 15.2 Hz, J = 7.3 Hz, BCH_2), 2.42 (s, 3 H, Me-Indol), 2.54 (s, 3 H, Me-Ph), 5.26 (s, 2 H, CH_2), 6.91 (d, 1 H, J = 1.9 Hz, H-Imidazol), 7.06 – 7.10 (m, 1 H), 7.15 – 7.18 (m, 3 H), 7.26 (d, 1 H, J = 7.8 Hz), 7.34 – 7.38 (m, 1 H), 7.48 (d, 1 H, J = 8.0 Hz), 7.53 (d, 1 H, J = 1.9 Hz, H-Imidazol), 7.60 ppm (d, 1 H, J = 7.8 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 8.2 (+, Me-Indol), 11.1 (2 C, +, Me), 14.2 (br. m, 2 C, –, BCH_2), 21.4 (+, Me-Ph), 52.2 (–, CH_2), 89.5 (0, 3-C-Indol), 112.2 (+), 113.9 (+), 117.3 (+), 118.4 (+), 120.0 (+), 122.0 (+), 125.3 (+), 128.9 (+), 129.2 (+), 129.8 (+), 131.6 (0), 134.3 (0), 136.0 (0), 136.2 (0), 139.2 (0), 175.6 ppm (br. m, 0, 2-C-Imidazol).

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 128 MHz, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$): –1.57 ppm.

GC-MS: m/z (%) = 369.3 (4) $[M]^+$.

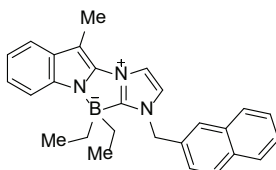
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2864, 1639, 1453, 1343, 1234, 1194, 1122, 1050, 874, 788, 743, 712, 663, 431 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{BN}_3$:

ber.: 370.2455 für $[M+H]^+$.

gef.: 370.2452.

11,11-Diethyl-5-methyl-1-(naphthyl-2-ylmethyl)-1,1-dihydroimidazo[2',1':3,4][1,4,2]diazaborolo[1,5-*a*]indolium-11-id 116d



Es wurden 337 mg Ylid **100d** verwendet.

Ausbeute: 272 mg (67 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 181 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.39 (t, 6 H, J = 7.3 Hz, Me), 0.71 (dq, 2 H, J^2 = 15.3 Hz, J = 7.3 Hz, BCH_2), 0.90 (dq, 2 H, J^2 = 15.3 Hz, J = 7.3 Hz, BCH_2), 2.39 (s, 3 H, Me-Indol), 5.30 (s, 2 H, CH_2), 6.77 (d, 1 H, J = 1.9 Hz, H-Imidazol), 6.94 (ddd, 1 H, J = 7.9 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.0 Hz), 7.02 (ddd, 1 H, J = 8.3 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.2 Hz), 7.27 (dd, 1 H, J = 8.3 Hz, J = 1.8 Hz), 7.35 (d, 1 H, J = 7.9 Hz), 7.39 (d, 1 H, J = 1.9 Hz, H-Imidazol), 7.44 – 7.48 (m, 3 H), 7.68 (s, 1 H), 4.74 – 7.81 ppm (m, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 8.2 (+, Me-Indol), 11.2 (2 C, +, Me), 14.3 (br. m, 2 C, –, BCH_2), 52.4 (–, CH_2), 89.6 (0, 3-C-Indol), 106.4 (0), 107.7 (0), 112.3 (+), 114.0 (+), 117.3 (+), 118.4 (+), 120.1 (+), 122.0 (+), 125.2 (+), 127.0 (2 C, +), 127.7 (+), 127.9 (+), 128.0 (+), 129.5 (+), 131.6 (0), 131.7 (0), 133.3 (2 C, 0), 136.0 (0), 136.1 (0), 175.7 ppm (br. m, 0, 2-C-Imidazol).

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 128 MHz, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$): –1.41 ppm.

GC-MS: m/z (%) = 405.3 (2) $[M]^+$.

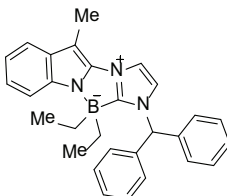
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2854, 1172, 1638, 1452, 1337, 1228, 1192, 1123, 1050, 860, 821, 775, 762, 746, 732, 475, 443 cm^{-1} .

HR-ESI-MS: $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{BN}_3$:

ber.: 406.2455 für $[M+H]^+$.

gef.: 406.2450.

1-Benzhydryl-11,11-diethyl-5-methyl-1,11-dihydroimidazo[2',1':3,4][1,4,2]diazaborolo[1,5-a]indolium-11-id 116e



Es wurden 363 mg Ylid **100e** verwendet.

Ausbeute: 362 mg (84 %), weißer Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 33 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.31 (t, 6 H, J = 7.7 Hz, Me), 0.58 – 0.67 (m, 2 H, BCH₂), 0.86 – 0.94 (m, 2 H, BCH₂), 2.47 (s, 3 H, Me-Indol), 6.86 (s, 1 H, CH), 6.90 (d, 1 H, J = 2.0 Hz, H-Imidazol), 6.98 – 7.02 (m, 1 H), 7.06 – 7.10 (m, 1 H), 7.18 – 7.21 (m, 4 H), 7.35 – 7.42 (m, 7 H), 7.51 – 7.53 ppm (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 8.2 (+, Me-Indol), 10.9 (2 C, +, Me), 14.2 (br. m, 2 C, –, BCH₂), 65.8 (+, CH), 89.6 (0, 3-C-Indol), 112.2 (+), 113.7 (+), 117.3 (+), 118.4 (+), 120.1 (+), 121.4 (+), 128.2 (4 C, +, C-Ph), 128.9 (2 C, +, 4-C-Ph), 129.1 (4 C, +, C-Ph), 131.6 (0), 136.0 (0), 136.1 (0), 138.0 ppm (2 C, 0).

¹¹B-NMR (CDCl₃, 128 MHz, BF₃•Et₂O): –1.29 ppm.

GC-MS: m/z (%) = 431.2 (1.5) [M]⁺.

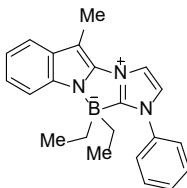
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2858, 1635, 1452, 1341, 1209, 1030, 722, 695, 657 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₂₉H₃₀BN₃:

ber.: 432.2611 für [M+H]⁺.

gef.: 432.2602.

11,11-Diethyl-5-methyl-1-phenyl-1,11-dihydroimidazo[2',1':3,4][1,4,2]diazaborolo[1,5-a]indolium-11-id 117a



Es wurden 341 mg Ylid **101a** verwendet.

Ausbeute: 100 mg (29 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 146 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.36 (t, 6 H, J = 7.6 Hz, Me), 0.56 (dq, 2H, J^2 = 15.3 Hz, J = 7.7 Hz, BCH₂), 0.84 (dq, 2H, J^2 = 15.3 Hz, J = 7.7 Hz, BCH₂), 2.54 (s, 3 H, Me-Indol), 7.02 (ddd, 1 H, J = 8.0 Hz, J = 7.1 Hz, J = 1.1 Hz, 5-H-Indol), 7.10 (ddd, 1 H, J = 8.2 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.3 Hz, 6-H-Indol), 7.31 (d, 1 H, J = 1.9 Hz, H-Imidazol), 7.41 (dd, 1 H, J = 8.0 Hz, J = 0.9 Hz, 7-H-Indol), 7.53 – 7.64 (m, 6 H), 7.68 ppm (d, 1 H, J = 1.9 Hz, H-Imidazol).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 8.3 (+, Me-Indol), 10.9 (2 C, +, Me), 14.8 (br. m, 2 C, –, BCH₂), 89.8 (0, 3-C-Indol), 112.3 (+), 112.4 (0), 114.0 (+), 117.4 (+), 118.5 (+), 120.1 (+), 123.1 (+), 123.7 (2 C, +, C-Ph), 129.4 (+), 129.9 (2 C, +, C-Ph), 131.6 (0), 135.8 (0), 137.0 (0), 171.2 ppm (0, 2-C-Imidazol).

¹¹B-NMR (CDCl₃, 128 MHz, BF₃•Et₂O): –0.35 ppm.

ESI-MS: m/z (%) = 342.1 (15) [M+H]⁺.

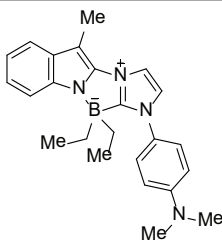
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2856, 1636, 1597, 1501, 1474, 1452, 1341, 1246, 1137, 1036, 1006, 969, 877, 805, 793, 772, 735, 722, 690, 622, 501, 439 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₂₂H₂₄BN₃:

ber.: 342.2142 für [M+H]⁺.

gef.: 342.2139.

1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-11,11-diethyl-5-methyl-1,11-dihydroimidazo[2',1':3,4][1,4,2]diazaborolo[1,5-*a*]indolium-11-id 117b



Es wurden 316 mg Ylid **101d** verwendet.

Ausbeute: 300 mg (78 %), gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 192 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.37 (t, 6 H, J = 7.3 Hz, Me), 0.55 (dq, 2 H, J^2 = 15.3 Hz, J = 7.3 Hz, BCH₂), 0.82 (dq, 2 H, J^2 = 15.3 Hz, J = 7.3 Hz, BCH₂), 3.03 (s, 6 H, NMe₂), 6.77 (d, 2 H, J = 9.0 Hz, 3,5-H-Ph), 7.01 (ddd, 1 H, J = 7.8 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.1 Hz, 5-H-Indol), 7.08 (ddd, 1 H, J = 8.0 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.3 Hz, 6-H-Indol), 7.18 (d, 1 H, J = 1.8 Hz, H-Imidazol), 7.34 (d, 2 H, J = 9.0 Hz, 2,6-H-Ph), 7.40 (d, 1 H, J = 8.0 Hz, 7-H-Indol), 7.55 (d, 1 H, J = 7.8 Hz, 4-H-Indol), 7.59 ppm (d, 1 H, J = 1.8 Hz, H-Imidazol).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 8.3 (+, Me-Indol), 10.9 (2 C, +, Me), 14.7 (br. m, 2 C, –, BCH₂), 40.4 (2 C, +, NMe₂), 89.4 (0, 3-C-Indol), 112.2 (+), 112.3 (2 C, +, C-Ph), 113.4 (+), 117.2 (+), 118.4 (+), 119.9 (+), 123.6 (+), 124.7 (2 C, +, C-Ph), 125.8 (0), 131.6 (0), 135.8 (0), 136.1 (0), 150.8 ppm (0).

¹¹B-NMR (CDCl₃, 128 MHz, BF₃•Et₂O): –0.66 ppm.

GC-MS: m/z (%) = 384.3 (3) [M]⁺.

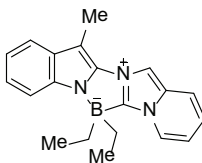
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2858, 1739, 1640, 1612, 1521, 1451, 1335, 1227, 1138, 1035 884, 821, 742, 717, 694, 670, 642, 564, 529, 443 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₂₄H₂₉BN₄:

ber.: 385.2564 für [M+H]⁺.

gef.: 385.2560.

6,6-Diethyl-14-methyl-6H-pyrido[1'',2''':3',4']imidazo[2',1':3,4][1,4,2]diazaborolo[1,5-*a*]indol-13-ium-6-id 118



Es wurden 247 mg Ylid **105a** verwendet.

Ausbeute: 197 mg (63 %), gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 207 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.49 (t, 6 H, J = 7.7 Hz, Me), 0.81 – 0.97 (m, 4 H, BCH₂), 2.58 (s, 3 H, Me-Indol), 6.74 – 6.78 (m, 1 H), 6.93–6.97 (m, 1 H), 7.02 – 7.06 (m, 1 H), 7.14 (ddd, 1 H, J = 8.1 Hz, J = 7.0 Hz, J^t = 1.2 Hz), 7.44 – 7.47 (m, 2 H), 7.58 (d, 1 H, J = 7.9 Hz), 7.84 (s, 1 H), 8.04 – 8.06 ppm (m, 1 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 8.4 (+, Me-Indol), 11.2 (2 C, +, Me), 14.1 (br. m, 2 C, –, BCH₂), 91.8 (0, 3-C-Indol), 103.1 (+), 112.6 (+), 115.0 (+), 117.5 (+), 118.3 (+), 118.8 (+), 120.7 (+), 122.6 (+), 124.3 (+), 131.5 (0), 132.6 (0), 135.8 (0), 136.3 (0), 166.2 ppm (0).

¹¹B-NMR (CDCl₃, 128 MHz, BF₃•Et₂O): –1.21 ppm.

ESI-MS: m/z (%) = 316.3 (25) [M]⁺.

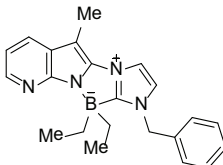
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2858, 1632, 1451, 1330, 1281, 1117, 1044, 887, 799, 731, 654, 549, 528, 419 cm^{–1}.

HR-ESI-MS: C₂₀H₂₂N₃B:

ber.: 316.1985 für [M+H]⁺.

gef.: 316.1987.

1-Benzyl-11,11-diethyl-5-methyl-1,11-dihydroimidazo[2'',1'':3',4']-[1,4,2]diazaborolo[1',5':1,5]pyrrolo[2,3-*b*]pyridin-4-ium-11-id 119



Es wurden 288 mg Ylid **106b** verwendet.

Ausbeute: 278 mg (78 %), gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 126 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.42 (t, 6 H, J = 7.7 Hz, Me), 0.73 (dq, 2 H, J^2 = 15.2 Hz, J = 7.6 Hz, BCH₂), 1.08 (dq, 2 H, J^2 = 15.2 Hz, J = 7.6 Hz, BCH₂), 2.38 (s, 3 H, Me-Azaindol), 5.20 (s, 2 H, CH₂), 6.83 – 6.90 (m, 2 H), 7.20 – 7.28 (m, 2 H), 7.31 – 7.38 (m, 3 H), 7.44 (d, 1 H, J = 1.9 Hz, H-Imidazol), 7.73 (dd, 1 H, J = 7.8 Hz, J = 1.6 Hz, 4-H-Azaindol), 8.21 ppm (dd, 1 H, J = 4.8 Hz, J = 1.6 Hz, 1H, 7-H-Azaindol).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 8.0 (+, Me-Azaindol), 11.1 (2 C, +, Me), 13.8 (br. m, 2 C, –, BCH₂), 52.3 (–, CH₂), 88.3 (0, 3-C-Indol), 113.5 (+), 114.1 (+), 122.4 (+), 124.6 (0), 126.2 (+), 128.3 (2 C, +, C-Ph), 129.1 (+), 129.4 (2 C, +, C-Ph), 134.1 (0), 136.7 (0), 141.7 (+), 147.7 ppm (0).

ESI-MS: m/z (%) = 357.1 (100) [M+H]⁺.

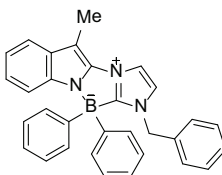
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2867, 1645, 1543, 1487, 1417, 1324, 1296, 1134, 1029, 900, 868, 790, 775, 725, 709, 575, 460 cm⁻¹.

HR-ESI-MS: C₂₂H₂₅N₄B:

ber.: 357.2251 für [M+H]⁺.

gef.: 357.2249.

1-Benzyl-5-methyl-11,11-diphenyl-1,11-dihydroimidazo[2',1':3,4][1,4,2]diazaborolo[1,5-a]indolium-11-id 120



Es wurden 287 mg Ylid **100a** verwendet.

Ausbeute: 203 mg (45 %), farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 241 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ = 2.60 (s, 3 H, Me-Indol), 5.21 (s, 2 H, CH₂), 6.76 – 6.77 (m, 1 H), 6.91 – 6.93 (m, 2 H), 7.09 – 7.11 (m, 2 H), 7.26 – 7.49 (m, 16 H), 7.64 – 7.65 ppm (m, 1 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ = 8.2 (+, Me-Indol), 52.5 (–, CH₂), 91.2 (0, 3-C-Indol), 112.9 (+), 114.0 (+), 117.9 (+), 118.6 (+), 121.0 (+), 122.4 (+), 126.1 (2 C, +), 127.7 (4 C, +, C-Ph), 128.7 (2 C, +), 129.1 (+), 129.2 (2 C, +), 131.9 (0), 133.6 (0), 134.0 (4 C, +, C-Ph), 135.4 (0), 135.9 (0), 147.0 (br. m, 2 C, 0, 1-C-Ph), 171.8 ppm (br. m, 0, 2-C-Imidazol).

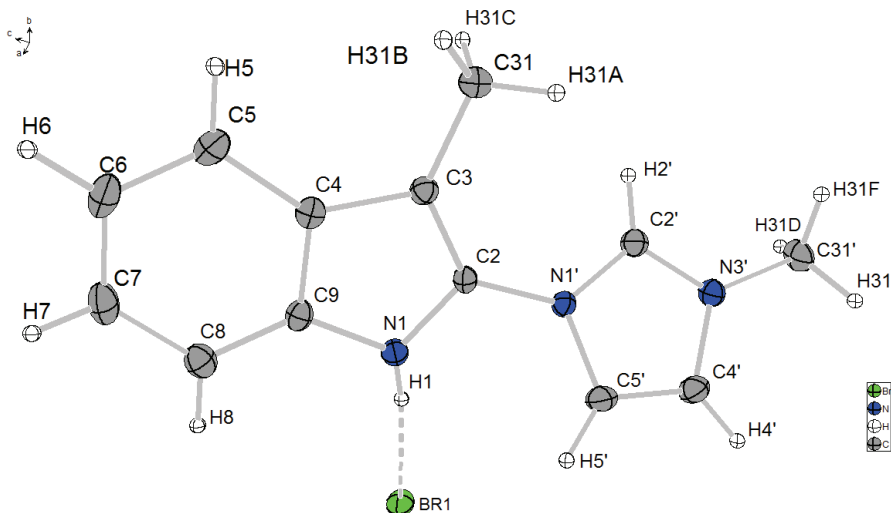
[illegible]

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ = 8.4 (+), 11.0 (2 C, +), 14.1 (br. m, 2 C, -), 52.3 (-), 88.1 (br. m, 0), 112.3 (+), 114.1 (+), 117.6 (+), 118.6 (+), 120.3 (+), 122.0 (+), 128.2 (2 C, +), 129.1 (+), 129.3 (2 C, +), 131.8 (0), 134.3 (0), 136.1 (0), 137.2 (0), 175.7 ppm (br. m, 0).

5 Röntgenspektroskopischer Teil

5.1 Kristalldaten von 64a

Einkristalle der Verbindung wurden durch langsame Diffusion von Ether in eine Ethanol­lösung von **64a** erhalten.



Summenformel	$C_{13}H_{14}BrN_3$
Molekulargewicht	292.18 Da
Temperatur, K	123(2)
Wellenlänge, Å	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c (Nr.14)
Elementarzelle	

a/Å	7.9491(7)
b/Å	13.3047(14)
c/Å	11.6064(10)
β/°	98.022(7)
Volumen, Å ³	1215.5(2)
Z	4
Berechnete Dichte, g/cm ³	1.597
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	3.362
F(000)	592
Kristallgröße, mm ³	0.50×0.25×0.06
θ-Bereich der DatensammLung, °	3.30 zu 27.48
Index-Bereiche	-10<=h<=10, -17<=k<=17,-15<=l<=15
Gesammelte Reflexe	22832
Unabhängige Reflexe	2779 [R(int) = 0.0440]
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Goodness-of-fit on F ²	1.062
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0253, wR2 = 0.0579
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0636
Extinktionskoeffizient	0.0056(6)
Max./Min.. Restelektronendichte	0.456 und -0.366 e.Å ⁻³

Tabelle 8: Kristalldaten und Messparameter von 64a.

N(1)-C(9)	1.370(3)	C(6)-C(7)	1.398(3)
N(1)-C(2)	1.374(3)	C(7)-C(8)	1.380(3)
N(1)-H(1)	0.844(16)	C(8)-C(9)	1.391(3)
C(2)-C(3)	1.360(3)	N(1')-C(2')	1.336(3)

C(2)-N(1')	1.414(2)	N(1')-C(5')	1.381(3)
C(3)-C(4)	1.431(3)	C(2')-N(3')	1.321(3)
C(3)-C(31)	1.484(3)	N(3')-C(4')	1.371(3)
C(4)-C(5)	1.395(3)	N(3')-C(31')	1.461(3)
C(4)-C(9)	1.401(3)	C(4')-C(5')	1.345(3)
C(5)-C(6)	1.383(3)		

Tabelle 9: Bindungslängen [\AA] von **64a**.

C(9)-N(1)-C(2)	107.10(17)	C(8)-C(7)-C(6)	121.3(2)
C(9)-N(1)-H(1)	122.5(17)	C(7)-C(8)-C(9)	117.3(2)
C(2)-N(1)-H(1)	128.0(18)	N(1)-C(9)-C(8)	129.57(19)
C(3)-C(2)-N(1)	112.28(17)	N(1)-C(9)-C(4)	107.98(17)
C(3)-C(2)-N(1')	130.58(18)	C(8)-C(9)-C(4)	122.45(19)
N(1)-C(2)-N(1')	116.90(17)	C(2')-N(1')-C(5')	108.22(17)
C(2)-C(3)-C(4)	104.47(17)	C(2')-N(1')-C(2)	126.95(17)
C(2)-C(3)-C(31)	131.01(19)	C(5')-N(1')-C(2)	124.68(17)
C(4)-C(3)-C(31)	124.50(18)	N(3')-C(2')-N(1')	108.28(17)
C(5)-C(4)-C(9)	119.13(18)	C(2')-N(3')-C(4')	109.33(17)
C(5)-C(4)-C(3)	132.72(19)	C(2')-N(3')-C(31')	126.01(18)
C(9)-C(4)-C(3)	108.15(17)	C(4')-N(3')-C(31')	124.65(17)
C(6)-C(5)-C(4)	118.8(2)	C(5')-C(4')-N(3')	106.97(18)
C(5)-C(6)-C(7)	121.0(2)	C(4')-C(5')-N(1')	107.20(18)

Tabelle 10: Bindungswinkel [$^\circ$] von **64a**.

C(9)-N(1)-C(2)-C(3)	1.8(2)	C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	0.5(3)
C(9)-N(1)-C(2)-N(1')	176.82(17)	C(5)-C(4)-C(9)-N(1)	-178.94(18)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.3(2)	C(3)-C(4)-C(9)-N(1)	0.7(2)

N(1')-C(2)-C(3)-C(4)	-175.5(2)	C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	0.5(3)
N(1)-C(2)-C(3)-C(31)	176.8(2)	C(3)-C(4)-C(9)-C(8)	-179.85(19)
N(1')-C(2)-C(3)-C(31)	2.6(4)	C(3)-C(2)-N(1')-C(2')	-25.6(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	179.9(2)	N(1)-C(2)-N(1')-C(2')	160.43(19)
C(31)-C(3)-C(4)-C(5)	1.7(4)	C(3)-C(2)-N(1')-C(5')	149.5(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(9)	0.4(2)	N(1)-C(2)-N(1')-C(5')	-24.5(3)
C(31)-C(3)-C(4)-C(9)	-177.89(19)	C(5')-N(1')-C(2')-N(3')	-0.6(2)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.2(3)	C(2)-N(1')-C(2')-N(3')	175.16(18)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	179.3(2)	N(1')-C(2')-N(3')-C(4')	0.8(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.8(3)	N(1')-C(2')-N(3')-C(31')	179.86(19)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.3(3)	C(2')-N(3')-C(4')-C(5')	-0.8(2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.9(3)	C(31')-N(3')-C(4')-C(5')	-179.81(19)
C(2)-N(1)-C(9)-C(8)	179.1(2)	N(3')-C(4')-C(5')-N(1')	0.4(2)
C(2)-N(1)-C(9)-C(4)	-1.5(2)	C(2')-N(1')-C(5')-C(4')	0.1(2)
C(7)-C(8)-C(9)-N(1)	179.9(2)	C(2)-N(1')-C(5')-C(4')	-175.76(19)

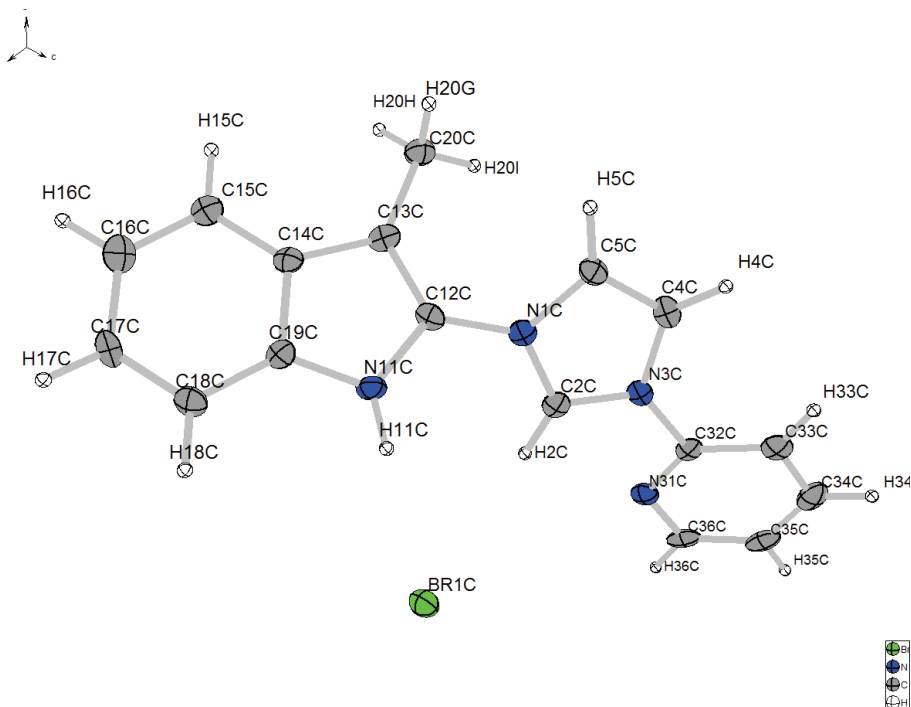
Tabelle 11: Torsionswinkel [°] von **64a**.

D-H...A	D-H, Å	H...A, Å	D...A, Å	<DHA, °
N(1)-H(1)...Br(1)	0.844(16)	2.414(17)	3.2512(17)	172(2)
C(2')-H(2')...Br(1)#1	0.95	2.84	3.575(2)	135.3
C(4')-H(4')...Br(1)#2	0.95	2.86	3.709(2)	149.9
C(31')-H(31F)...Br(1)#3	0.98	2.87	3.774(2)	154.0

Tabelle 12: Wasserstoffbrückenbindungen und Winkel von **64a**.

5.2 Kristalldaten von 67a

Einkristalle der Verbindung wurden durch langsames Verdampfen einer wässrigen Lösung von **67a** erhalten.



Summenformel	$C_{17}H_{15}BrN_4 \cdot 0.5 H_2O$
Formelgewicht	364.25 Da
Temperatur, K	123(2)
Wellenlänge, Å	0.71073
Krystalsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr.2)
Elementarzelle	
a/Å	8.850(1)
b/Å	17.004(2)

c/Å	22.455(2)
$\alpha/^{\circ}$	107.89(1)
$\beta/^{\circ}$	97.25(1)
$\gamma/^{\circ}$	104.33(1)
Volumen, Å ³	3039.8(6)
Z	8
Berechnete Dichte, g/cm ³	1.592
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	2.711
F(000)	1480
Kristallgröße, mm ³	0.20×0.16×0.04
θ -Bereich der DatensammLung, °	2.93 zu 27.48
Index-Bereiche	-11<= h <=11, -22<= k <=22, -29<= l <=29
Gesammelte Reflexe	39742
Unabhängige Reflexe	13912 [R(int) = 0.0767]
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Goodness-of-fit on F ²	1.013
R-Werte [$I>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0639, wR2 = 0.1486
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1055, wR2 = 0.1700
Extinktionskoeffizient	
Max./Min.. Restelektronendichte	1.306 und -1.213 e.Å ⁻³

Tabelle 13: Kristalldaten und Messparameter von 67a.

N(1A)-C(2A)	1.340(6)	N(1C)-C(12C)	1.406(6)
N(1A)-C(5A)	1.379(6)	C(2C)-N(3C)	1.330(6)
N(1A)-C(12A)	1.411(6)	N(3C)-C(4C)	1.374(6)
C(2A)-N(3A)	1.319(6)	N(3C)-C(32C)	1.430(6)

N(3A)-C(4A)	1.370(6)	C(4C)-C(5C)	1.341(7)
N(3A)-C(32A)	1.429(7)	N(11C)-C(12C)	1.369(6)
C(4A)-C(5A)	1.331(7)	N(11C)-C(19C)	1.372(6)
N(11A)-C(19A)	1.364(7)	N(11C)-H(11C)	0.89(2)
N(11A)-C(12A)	1.370(6)	C(12C)-C(13C)	1.366(7)
N(11A)-H(11A)	0.87(2)	C(13C)-C(14C)	1.430(7)
C(12A)-C(13A)	1.356(7)	C(13C)-C(20C)	1.482(7)
C(13A)-C(14A)	1.429(7)	C(14C)-C(15C)	1.391(7)
C(13A)-C(20A)	1.503(6)	C(14C)-C(19C)	1.403(7)
C(14A)-C(15A)	1.396(7)	C(15C)-C(16C)	1.367(7)
C(14A)-C(19A)	1.399(7)	C(16C)-C(17C)	1.396(7)
C(15A)-C(16A)	1.363(7)	C(17C)-C(18C)	1.368(7)
C(16A)-C(17A)	1.404(7)	C(18C)-C(19C)	1.385(7)
C(17A)-C(18A)	1.370(7)	N(31C)-C(32C)	1.313(7)
C(18A)-C(19A)	1.392(7)	N(31C)-C(36C)	1.338(7)
N(31A)-C(32A)	1.316(7)	C(32C)-C(33C)	1.370(7)
N(31A)-C(36A)	1.342(7)	C(33C)-C(34C)	1.369(8)
C(32A)-C(33A)	1.374(7)	C(34C)-C(35C)	1.370(8)
C(33A)-C(34A)	1.365(7)	C(35C)-C(36C)	1.380(8)
C(34A)-C(35A)	1.380(8)	N(1D)-C(2D)	1.330(6)
C(35A)-C(36A)	1.380(8)	N(1D)-C(5D)	1.393(6)
N(1B)-C(2B)	1.328(6)	N(1D)-C(12D)	1.403(6)
N(1B)-C(5B)	1.394(6)	C(2D)-N(3D)	1.324(6)
N(1B)-C(12B)	1.419(7)	N(3D)-C(4D)	1.383(6)
C(2B)-N(3B)	1.316(7)	N(3D)-C(32D)	1.431(6)

N(3B)-C(4B)	1.373(6)	C(4D)-C(5D)	1.346(7)
N(3B)-C(32B)	1.436(6)	N(11D)-C(12D)	1.370(6)
C(4B)-C(5B)	1.314(7)	N(11D)-C(19D)	1.371(6)
N(11B)-C(19B)	1.356(7)	N(11D)-H(11D)	0.92(5)
N(11B)-C(12B)	1.358(6)	C(12D)-C(13D)	1.370(6)
N(11B)-H(11B)	0.87(2)	C(13D)-C(14D)	1.428(7)
C(12B)-C(13B)	1.364(7)	C(13D)-C(20D)	1.481(7)
C(13B)-C(14B)	1.425(7)	C(14D)-C(15D)	1.398(6)
C(13B)-C(20B)	1.493(7)	C(14D)-C(19D)	1.406(7)
C(14B)-C(15B)	1.401(7)	C(15D)-C(16D)	1.369(7)
C(14B)-C(19B)	1.403(7)	C(16D)-C(17D)	1.398(7)
C(15B)-C(16B)	1.372(8)	C(17D)-C(18D)	1.379(7)
C(16B)-C(17B)	1.409(7)	C(18D)-C(19D)	1.378(7)
C(17B)-C(18B)	1.371(7)	N(31D)-C(32D)	1.320(7)
C(18B)-C(19B)	1.388(7)	N(31D)-C(36D)	1.347(7)
N(31B)-C(32B)	1.308(7)	C(32D)-C(33D)	1.371(7)
N(31B)-C(36B)	1.333(7)	C(33D)-C(34D)	1.372(7)
C(32B)-C(33B)	1.375(7)	C(34D)-C(35D)	1.368(8)
C(33B)-C(34B)	1.381(8)	C(35D)-C(36D)	1.381(7)
C(34B)-C(35B)	1.370(8)	O(1W)-H(1W1)	0.836(11)
C(35B)-C(36B)	1.380(8)	O(1W)-H(1W2)	0.837(11)
N(1C)-C(2C)	1.340(6)	O(2W)-H(2W2)	0.847(11)
N(1C)-C(5C)	1.377(6)	O(2W)-H(2W1)	0.843(11)

Tabelle 14: Bindungslängen [Å] von **67a**.

C(2A)-N(1A)-C(5A)	107.8(4)	C(2C)-N(1C)-C(12C)	125.4(4)
-------------------	----------	--------------------	----------

C(2A)-N(1A)-C(12A)	124.9(4)	C(5C)-N(1C)-C(12C)	126.4(4)
C(5A)-N(1A)-C(12A)	127.1(4)	N(3C)-C(2C)-N(1C)	108.1(5)
N(3A)-C(2A)-N(1A)	108.2(5)	C(2C)-N(3C)-C(4C)	109.1(4)
C(2A)-N(3A)-C(4A)	109.1(4)	C(2C)-N(3C)-C(32C)	124.0(4)
C(2A)-N(3A)-C(32A)	125.8(4)	C(4C)-N(3C)-C(32C)	126.8(4)
C(4A)-N(3A)-C(32A)	124.9(4)	C(5C)-C(4C)-N(3C)	106.9(4)
C(5A)-C(4A)-N(3A)	107.3(5)	C(4C)-C(5C)-N(1C)	107.8(5)
C(4A)-C(5A)-N(1A)	107.6(5)	C(12C)-N(11C)-C(19C)	107.1(4)
C(19A)-N(11A)-C(12A)	107.2(4)	C(12C)-N(11C)-H(11C)	127(4)
C(19A)-N(11A)-H(11A)	127(4)	C(19C)-N(11C)-H(11C)	125(4)
C(12A)-N(11A)-H(11A)	125(4)	C(13C)-C(12C)-N(11C)	112.3(4)
C(13A)-C(12A)-N(11A)	112.1(5)	C(13C)-C(12C)-N(1C)	128.4(5)
C(13A)-C(12A)-N(1A)	129.3(5)	N(11C)-C(12C)-N(1C)	119.3(4)
N(11A)-C(12A)-N(1A)	118.5(4)	C(12C)-C(13C)-C(14C)	104.5(4)
C(12A)-C(13A)-C(14A)	104.8(4)	C(12C)-C(13C)-C(20C)	129.4(5)
C(12A)-C(13A)-C(20A)	129.4(5)	C(14C)-C(13C)-C(20C)	126.1(4)
C(14A)-C(13A)-C(20A)	125.8(4)	C(15C)-C(14C)-C(19C)	118.9(5)
C(15A)-C(14A)-C(19A)	119.1(5)	C(15C)-C(14C)-C(13C)	133.0(5)
C(15A)-C(14A)-C(13A)	133.2(5)	C(19C)-C(14C)-C(13C)	108.0(4)
C(19A)-C(14A)-C(13A)	107.7(5)	C(16C)-C(15C)-C(14C)	118.5(5)
C(16A)-C(15A)-C(14A)	118.1(5)	C(15C)-C(16C)-C(17C)	121.5(5)
C(15A)-C(16A)-C(17A)	122.1(5)	C(18C)-C(17C)-C(16C)	121.4(5)
C(18A)-C(17A)-C(16A)	121.0(5)	C(17C)-C(18C)-C(19C)	117.0(5)
C(17A)-C(18A)-C(19A)	116.7(5)	N(11C)-C(19C)-C(18C)	129.2(5)
N(11A)-C(19A)-C(18A)	128.9(5)	N(11C)-C(19C)-C(14C)	108.1(4)

N(11A)-C(19A)-C(14A)	108.2(5)	C(18C)-C(19C)-C(14C)	122.6(4)
C(18A)-C(19A)-C(14A)	122.9(5)	C(32C)-N(31C)-C(36C)	116.3(5)
C(32A)-N(31A)-C(36A)	116.1(5)	N(31C)-C(32C)-C(33C)	125.5(5)
N(31A)-C(32A)-C(33A)	125.5(5)	N(31C)-C(32C)-N(3C)	113.9(4)
N(31A)-C(32A)-N(3A)	113.6(4)	C(33C)-C(32C)-N(3C)	120.6(5)
C(33A)-C(32A)-N(3A)	120.9(5)	C(34C)-C(33C)-C(32C)	117.2(5)
C(34A)-C(33A)-C(32A)	117.6(5)	C(33C)-C(34C)-C(35C)	119.5(5)
C(33A)-C(34A)-C(35A)	119.0(5)	C(34C)-C(35C)-C(36C)	118.4(5)
C(36A)-C(35A)-C(34A)	118.8(5)	N(31C)-C(36C)-C(35C)	123.0(5)
N(31A)-C(36A)-C(35A)	122.9(5)	C(2D)-N(1D)-C(5D)	108.8(4)
C(2B)-N(1B)-C(5B)	107.8(4)	C(2D)-N(1D)-C(12D)	125.8(4)
C(2B)-N(1B)-C(12B)	124.6(4)	C(5D)-N(1D)-C(12D)	125.3(4)
C(5B)-N(1B)-C(12B)	127.6(4)	N(3D)-C(2D)-N(1D)	108.1(5)
N(3B)-C(2B)-N(1B)	108.7(4)	C(2D)-N(3D)-C(4D)	109.5(4)
C(2B)-N(3B)-C(4B)	108.4(4)	C(2D)-N(3D)-C(32D)	123.5(4)
C(2B)-N(3B)-C(32B)	126.0(4)	C(4D)-N(3D)-C(32D)	126.8(4)
C(4B)-N(3B)-C(32B)	125.6(5)	C(5D)-C(4D)-N(3D)	106.8(4)
C(5B)-C(4B)-N(3B)	108.2(5)	C(4D)-C(5D)-N(1D)	106.8(5)
C(4B)-C(5B)-N(1B)	106.8(4)	C(12D)-N(11D)-C(19D)	107.3(4)
C(19B)-N(11B)-C(12B)	108.4(4)	C(12D)-N(11D)-H(11D)	128(3)
C(19B)-N(11B)-H(11B)	123(4)	C(19D)-N(11D)-H(11D)	124(3)
C(12B)-N(11B)-H(11B)	128(4)	N(11D)-C(12D)-C(13D)	112.1(4)
N(11B)-C(12B)-C(13B)	111.8(5)	N(11D)-C(12D)-N(1D)	119.4(4)
N(11B)-C(12B)-N(1B)	118.8(4)	C(13D)-C(12D)-N(1D)	128.4(5)
C(13B)-C(12B)-N(1B)	129.4(5)	C(12D)-C(13D)-C(14D)	104.4(4)

C(12B)-C(13B)-C(14B)	104.2(4)	C(12D)-C(13D)-C(20D)	129.0(5)
C(12B)-C(13B)-C(20B)	129.9(5)	C(14D)-C(13D)-C(20D)	126.5(4)
C(14B)-C(13B)-C(20B)	125.9(5)	C(15D)-C(14D)-C(19D)	118.9(5)
C(15B)-C(14B)-C(19B)	118.1(5)	C(15D)-C(14D)-C(13D)	132.9(5)
C(15B)-C(14B)-C(13B)	133.6(5)	C(19D)-C(14D)-C(13D)	108.2(4)
C(19B)-C(14B)-C(13B)	108.3(5)	C(16D)-C(15D)-C(14D)	118.9(5)
C(16B)-C(15B)-C(14B)	119.9(5)	C(15D)-C(16D)-C(17D)	121.6(5)
C(15B)-C(16B)-C(17B)	120.2(5)	C(18D)-C(17D)-C(16D)	120.3(5)
C(18B)-C(17B)-C(16B)	121.7(5)	C(19D)-C(18D)-C(17D)	118.3(5)
C(17B)-C(18B)-C(19B)	117.1(5)	N(11D)-C(19D)-C(18D)	130.0(4)
N(11B)-C(19B)-C(18B)	129.7(5)	N(11D)-C(19D)-C(14D)	107.9(4)
N(11B)-C(19B)-C(14B)	107.3(5)	C(18D)-C(19D)-C(14D)	122.1(4)
C(18B)-C(19B)-C(14B)	123.0(5)	C(32D)-N(31D)-C(36D)	116.0(4)
C(32B)-N(31B)-C(36B)	115.9(5)	N(31D)-C(32D)-C(33D)	125.7(5)
N(31B)-C(32B)-C(33B)	125.8(5)	N(31D)-C(32D)-N(3D)	113.6(4)
N(31B)-C(32B)-N(3B)	113.4(4)	C(33D)-C(32D)-N(3D)	120.7(5)
C(33B)-C(32B)-N(3B)	120.8(5)	C(32D)-C(33D)-C(34D)	117.2(5)
C(32B)-C(33B)-C(34B)	117.2(5)	C(35D)-C(34D)-C(33D)	119.5(5)
C(35B)-C(34B)-C(33B)	118.7(5)	C(34D)-C(35D)-C(36D)	119.0(5)
C(34B)-C(35B)-C(36B)	118.8(5)	N(31D)-C(36D)-C(35D)	122.7(5)
N(31B)-C(36B)-C(35B)	123.6(6)	H(1W1)-O(1W)-H(1W2)	115(3)
C(2C)-N(1C)-C(5C)	108.1(4)	H(2W2)-O(2W)-H(2W1)	110(3)

Tabelle 15: Bindungswinkel [°] von 67a.

C(5A)-N(1A)-C(2A)-N(3A)	-0.9(5)	C(5C)-N(1C)-C(2C)-N(3C)	-1.1(5)
C(12A)-N(1A)-C(2A)-N(3A)	-176.4(4)	C(12C)-N(1C)-C(2C)-N(3C)	176.6(4)

N(1A)-C(2A)-N(3A)-C(4A)	1.0(5)	N(1C)-C(2C)-N(3C)-C(4C)	0.6(5)
N(1A)-C(2A)-N(3A)-C(32A)	176.3(4)	N(1C)-C(2C)-N(3C)-C(32C)	-175.7(4)
C(2A)-N(3A)-C(4A)-C(5A)	-0.7(6)	C(2C)-N(3C)-C(4C)-C(5C)	0.2(6)
C(32A)-N(3A)-C(4A)-C(5A)	-176.1(4)	C(32C)-N(3C)-C(4C)-C(5C)	176.3(4)
N(3A)-C(4A)-C(5A)-N(1A)	0.2(5)	N(3C)-C(4C)-C(5C)-N(1C)	-0.8(6)
C(2A)-N(1A)-C(5A)-C(4A)	0.5(5)	C(2C)-N(1C)-C(5C)-C(4C)	1.2(6)
C(12A)-N(1A)-C(5A)-C(4A)	175.8(4)	C(12C)-N(1C)-C(5C)-C(4C)	-176.5(5)
C(19A)-N(11A)-C(12A)-C(13A)	-0.1(6)	C(19C)-N(11C)-C(12C)-C(13C)	1.8(6)
C(19A)-N(11A)-C(12A)-N(1A)	174.9(4)	C(19C)-N(11C)-C(12C)-N(1C)	-176.9(4)
C(2A)-N(1A)-C(12A)-C(13A)	-159.7(5)	C(2C)-N(1C)-C(12C)-C(13C)	-143.2(6)
C(5A)-N(1A)-C(12A)-C(13A)	25.7(8)	C(5C)-N(1C)-C(12C)-C(13C)	34.1(8)
C(2A)-N(1A)-C(12A)-N(11A)	26.3(7)	C(2C)-N(1C)-C(12C)-N(11C)	35.3(7)
C(5A)-N(1A)-C(12A)-N(11A)	-148.3(5)	C(5C)-N(1C)-C(12C)-N(11C)	-147.5(5)
N(11A)-C(12A)-C(13A)-C(14A)	1.1(6)	N(11C)-C(12C)-C(13C)-C(14C)	-0.8(6)
N(1A)-C(12A)-C(13A)-C(14A)	-173.2(5)	N(1C)-C(12C)-C(13C)-C(14C)	177.7(5)
N(11A)-C(12A)-C(13A)-C(20A)	178.7(5)	N(11C)-C(12C)-C(13C)-C(20C)	179.6(5)
N(1A)-C(12A)-C(13A)-C(20A)	4.4(9)	N(1C)-C(12C)-C(13C)-C(20C)	-1.9(9)
C(12A)-C(13A)-C(14A)-C(15A)	176.5(5)	C(12C)-C(13C)-C(14C)-C(15C)	-177.4(6)
C(20A)-C(13A)-C(14A)-C(15A)	-1.2(9)	C(20C)-C(13C)-C(14C)-C(15C)	2.2(10)
C(12A)-C(13A)-C(14A)-C(19A)	-1.7(5)	C(12C)-C(13C)-C(14C)-C(19C)	-0.5(6)
C(20A)-C(13A)-C(14A)-C(19A)	-179.4(5)	C(20C)-C(13C)-C(14C)-C(19C)	179.1(5)
C(19A)-C(14A)-C(15A)-C(16A)	0.2(7)	C(19C)-C(14C)-C(15C)-C(16C)	1.1(8)
C(13A)-C(14A)-C(15A)-C(16A)	-177.8(5)	C(13C)-C(14C)-C(15C)-C(16C)	177.7(6)
C(14A)-C(15A)-C(16A)-C(17A)	-1.0(7)	C(14C)-C(15C)-C(16C)-C(17C)	0.2(8)
C(15A)-C(16A)-C(17A)-C(18A)	0.4(8)	C(15C)-C(16C)-C(17C)-C(18C)	0.2(9)

C(16A)-C(17A)-C(18A)-C(19A)	1.1(7)	C(16C)-C(17C)-C(18C)-C(19C)	-1.8(8)
C(12A)-N(11A)-C(19A)-C(18A)	-179.0(5)	C(12C)-N(11C)-C(19C)-C(18C)	-179.9(6)
C(12A)-N(11A)-C(19A)-C(14A)	-1.0(6)	C(12C)-N(11C)-C(19C)-C(14C)	-2.0(6)
C(17A)-C(18A)-C(19A)-N(11A)	175.8(5)	C(17C)-C(18C)-C(19C)-N(11C)	-179.1(5)
C(17A)-C(18A)-C(19A)-C(14A)	-1.9(8)	C(17C)-C(18C)-C(19C)-C(14C)	3.2(8)
C(15A)-C(14A)-C(19A)-N(11A)	-176.8(4)	C(15C)-C(14C)-C(19C)-N(11C)	179.0(5)
C(13A)-C(14A)-C(19A)-N(11A)	1.7(6)	C(13C)-C(14C)-C(19C)-N(11C)	1.5(6)
C(15A)-C(14A)-C(19A)-C(18A)	1.3(8)	C(15C)-C(14C)-C(19C)-C(18C)	-2.9(8)
C(13A)-C(14A)-C(19A)-C(18A)	179.8(5)	C(13C)-C(14C)-C(19C)-C(18C)	179.7(5)
C(36A)-N(31A)-C(32A)-C(33A)	1.2(8)	C(36C)-N(31C)-C(32C)-C(33C)	0.8(7)
C(36A)-N(31A)-C(32A)-N(3A)	179.1(4)	C(36C)-N(31C)-C(32C)-N(3C)	178.7(4)
C(2A)-N(3A)-C(32A)-N(31A)	156.6(5)	C(2C)-N(3C)-C(32C)-N(31C)	19.9(7)
C(4A)-N(3A)-C(32A)-N(31A)	-28.9(7)	C(4C)-N(3C)-C(32C)-N(31C)	-155.7(5)
C(2A)-N(3A)-C(32A)-C(33A)	-25.4(7)	C(2C)-N(3C)-C(32C)-C(33C)	-162.1(5)
C(4A)-N(3A)-C(32A)-C(33A)	149.2(5)	C(4C)-N(3C)-C(32C)-C(33C)	22.4(7)
N(31A)-C(32A)-C(33A)-C(34A)	-1.6(8)	N(31C)-C(32C)-C(33C)-C(34C)	1.4(8)
N(3A)-C(32A)-C(33A)-C(34A)	-179.4(5)	N(3C)-C(32C)-C(33C)-C(34C)	-176.3(4)
C(32A)-C(33A)-C(34A)-C(35A)	1.2(8)	C(32C)-C(33C)-C(34C)-C(35C)	-2.2(7)
C(33A)-C(34A)-C(35A)-C(36A)	-0.5(8)	C(33C)-C(34C)-C(35C)-C(36C)	0.7(8)
C(32A)-N(31A)-C(36A)-C(35A)	-0.4(7)	C(32C)-N(31C)-C(36C)-C(35C)	-2.4(7)
C(34A)-C(35A)-C(36A)-N(31A)	0.1(8)	C(34C)-C(35C)-C(36C)-N(31C)	1.6(8)
C(5B)-N(1B)-C(2B)-N(3B)	1.0(6)	C(5D)-N(1D)-C(2D)-N(3D)	-1.1(6)
C(12B)-N(1B)-C(2B)-N(3B)	-178.3(4)	C(12D)-N(1D)-C(2D)-N(3D)	175.9(4)
N(1B)-C(2B)-N(3B)-C(4B)	-1.6(6)	N(1D)-C(2D)-N(3D)-C(4D)	0.7(6)
N(1B)-C(2B)-N(3B)-C(32B)	178.7(4)	N(1D)-C(2D)-N(3D)-C(32D)	-174.7(4)

C(2B)-N(3B)-C(4B)-C(5B)	1.6(6)	C(2D)-N(3D)-C(4D)-C(5D)	0.0(6)
C(32B)-N(3B)-C(4B)-C(5B)	-178.6(5)	C(32D)-N(3D)-C(4D)-C(5D)	175.2(5)
N(3B)-C(4B)-C(5B)-N(1B)	-1.0(6)	N(3D)-C(4D)-C(5D)-N(1D)	-0.7(5)
C(2B)-N(1B)-C(5B)-C(4B)	0.1(6)	C(2D)-N(1D)-C(5D)-C(4D)	1.1(6)
C(12B)-N(1B)-C(5B)-C(4B)	179.3(5)	C(12D)-N(1D)-C(5D)-C(4D)	-175.9(5)
C(19B)-N(11B)-C(12B)-C(13B)	0.3(6)	C(19D)-N(11D)-C(12D)-C(13D)	1.0(6)
C(19B)-N(11B)-C(12B)-N(1B)	178.8(4)	C(19D)-N(11D)-C(12D)-N(1D)	-176.5(4)
C(2B)-N(1B)-C(12B)-N(11B)	11.9(7)	C(2D)-N(1D)-C(12D)-N(11D)	34.5(7)
C(5B)-N(1B)-C(12B)-N(11B)	-167.3(5)	C(5D)-N(1D)-C(12D)-N(11D)	-149.0(5)
C(2B)-N(1B)-C(12B)-C(13B)	-169.8(5)	C(2D)-N(1D)-C(12D)-C(13D)	-142.6(6)
C(5B)-N(1B)-C(12B)-C(13B)	11.0(8)	C(5D)-N(1D)-C(12D)-C(13D)	33.9(8)
N(11B)-C(12B)-C(13B)-C(14B)	-0.1(6)	N(11D)-C(12D)-C(13D)-C(14D)	-0.9(6)
N(1B)-C(12B)-C(13B)-C(14B)	-178.5(5)	N(1D)-C(12D)-C(13D)-C(14D)	176.3(5)
N(11B)-C(12B)-C(13B)-C(20B)	-178.0(6)	N(11D)-C(12D)-C(13D)-C(20D)	-178.2(5)
N(1B)-C(12B)-C(13B)-C(20B)	3.7(9)	N(1D)-C(12D)-C(13D)-C(20D)	-1.0(10)
C(12B)-C(13B)-C(14B)-C(15B)	179.3(6)	C(12D)-C(13D)-C(14D)-C(15D)	-178.4(6)
C(20B)-C(13B)-C(14B)-C(15B)	-2.7(10)	C(20D)-C(13D)-C(14D)-C(15D)	-1.0(10)
C(12B)-C(13B)-C(14B)-C(19B)	-0.1(6)	C(12D)-C(13D)-C(14D)-C(19D)	0.5(6)
C(20B)-C(13B)-C(14B)-C(19B)	177.9(5)	C(20D)-C(13D)-C(14D)-C(19D)	177.8(5)
C(19B)-C(14B)-C(15B)-C(16B)	-0.5(7)	C(19D)-C(14D)-C(15D)-C(16D)	-0.1(8)
C(13B)-C(14B)-C(15B)-C(16B)	-179.9(5)	C(13D)-C(14D)-C(15D)-C(16D)	178.7(6)
C(14B)-C(15B)-C(16B)-C(17B)	1.4(8)	C(14D)-C(15D)-C(16D)-C(17D)	0.6(8)
C(15B)-C(16B)-C(17B)-C(18B)	-0.8(8)	C(15D)-C(16D)-C(17D)-C(18D)	-0.9(8)
C(16B)-C(17B)-C(18B)-C(19B)	-0.7(8)	C(16D)-C(17D)-C(18D)-C(19D)	0.6(8)
C(12B)-N(11B)-C(19B)-C(18B)	-178.4(5)	C(12D)-N(11D)-C(19D)-C(18D)	178.6(5)

C(12B)-N(11B)-C(19B)-C(14B)	-0.3(6)	C(12D)-N(11D)-C(19D)-C(14D)	-0.7(6)
C(17B)-C(18B)-C(19B)-N(11B)	179.4(5)	C(17D)-C(18D)-C(19D)-N(11D)	-179.3(5)
C(17B)-C(18B)-C(19B)-C(14B)	1.6(8)	C(17D)-C(18D)-C(19D)-C(14D)	-0.1(8)
C(15B)-C(14B)-C(19B)-N(11B)	-179.3(4)	C(15D)-C(14D)-C(19D)-N(11D)	179.2(5)
C(13B)-C(14B)-C(19B)-N(11B)	0.3(6)	C(13D)-C(14D)-C(19D)-N(11D)	0.1(6)
C(15B)-C(14B)-C(19B)-C(18B)	-1.1(8)	C(15D)-C(14D)-C(19D)-C(18D)	-0.1(8)
C(13B)-C(14B)-C(19B)-C(18B)	178.5(5)	C(13D)-C(14D)-C(19D)-C(18D)	-179.2(5)
C(36B)-N(31B)-C(32B)-C(33B)	-0.3(8)	C(36D)-N(31D)-C(32D)-C(33D)	0.1(8)
C(36B)-N(31B)-C(32B)-N(3B)	178.0(4)	C(36D)-N(31D)-C(32D)-N(3D)	178.0(4)
C(2B)-N(3B)-C(32B)-N(31B)	166.0(5)	C(2D)-N(3D)-C(32D)-N(31D)	23.3(7)
C(4B)-N(3B)-C(32B)-N(31B)	-13.7(7)	C(4D)-N(3D)-C(32D)-N(31D)	-151.3(5)
C(2B)-N(3B)-C(32B)-C(33B)	-15.6(8)	C(2D)-N(3D)-C(32D)-C(33D)	-158.6(5)
C(4B)-N(3B)-C(32B)-C(33B)	164.7(5)	C(4D)-N(3D)-C(32D)-C(33D)	26.8(7)
N(31B)-C(32B)-C(33B)-C(34B)	0.2(8)	N(31D)-C(32D)-C(33D)-C(34D)	0.8(8)
N(3B)-C(32B)-C(33B)-C(34B)	-178.0(5)	N(3D)-C(32D)-C(33D)-C(34D)	-177.0(4)
C(32B)-C(33B)-C(34B)-C(35B)	0.3(7)	C(32D)-C(33D)-C(34D)-C(35D)	-1.2(7)
C(33B)-C(34B)-C(35B)-C(36B)	-0.6(8)	C(33D)-C(34D)-C(35D)-C(36D)	0.7(8)
C(32B)-N(31B)-C(36B)-C(35B)	0.0(8)	C(32D)-N(31D)-C(36D)-C(35D)	-0.6(7)
C(34B)-C(35B)-C(36B)-N(31B)	0.5(8)	C(34D)-C(35D)-C(36D)-N(31D)	0.2(8)

Tabelle 16: Torsionswinkel [°] von 67a

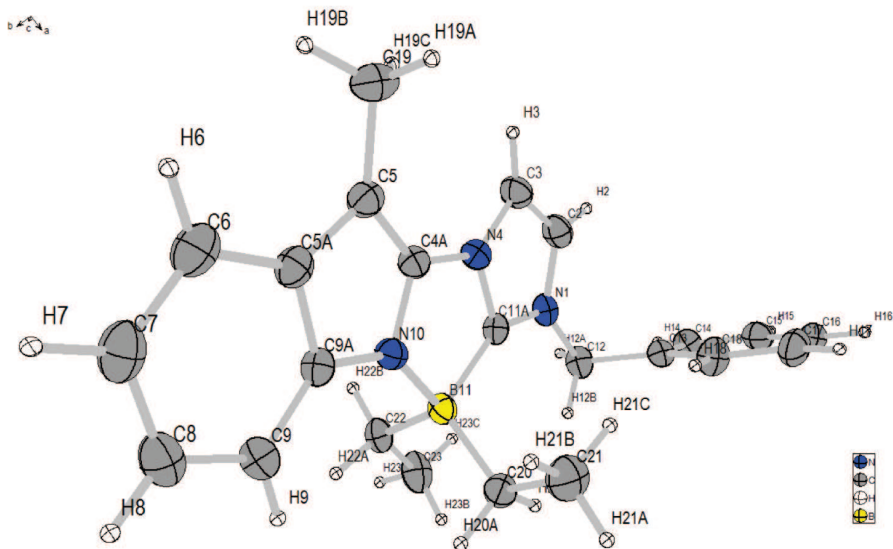
D-H...A	D-H, Å	H...A, Å	D...A, Å	<DHA, °
N(11A)-H(11A)...Br(1A)	0.87(2)	2.46(3)	3.308(4)	163(5)
N(11B)-H(11B)...O(1W)#1	0.87(2)	2.05(2)	2.909(6)	167(5)
N(11C)-H(11C)...Br(1C)	0.89(2)	2.40(2)	3.271(4)	168(5)
N(11D)-H(11D)...Br(1D)	0.92(5)	2.37(5)	3.278(4)	169(5)

O(1W)-H(1W2)...Br(1A)	0.837(11)	2.472(15)	3.301(4)	171(6)
O(1W)-H(1W1)...Br(1B)	0.836(11)	2.44(3)	3.232(4)	158(5)
O(2W)-H(2W2)...Br(1A)	0.847(11)	2.486(15)	3.321(4)	169(5)
O(2W)-H(2W1)...Br(1B)#2	0.843(11)	2.49(2)	3.309(4)	164(5)
C(2A)-H(2A)...Br(1A)	0.95	2.58	3.468(5)	155.5
C(2B)-H(2B)...O(1W)#1	0.95	2.26	3.147(6)	155.2
C(2B)-H(2B)...O(2W)#1	0.95	2.57	3.039(6)	111.0
C(2C)-H(2C)...Br(1C)	0.95	2.77	3.578(5)	142.9
C(2D)-H(2D)...Br(1D)	0.95	2.75	3.546(5)	142.3
C(4A)-H(4A)...Br(1A)#1	0.95	2.76	3.608(5)	148.3
C(4C)-H(4C)...Br(1C)#1	0.95	2.72	3.624(5)	158.8
C(4D)-H(4D)...Br(1D)#1	0.95	2.71	3.610(5)	158.0
C(18A)-H(18A)...O(2W)	0.95	2.50	3.446(6)	173.5
C(36C)-H(36C)...O(2W)#3	0.95	2.59	3.389(7)	141.7

Tabelle 17: Wasserstoffbrückenbindungen und Winkel von 67a.

5.3 Kristalldaten von 116a

Einkristalle der Verbindung **116a** wurden direkt aus dem Reaktionsgemisch erhalten.



Summenformel	$C_{23}H_{26}BN_3$
Formelgewicht	355.28 Da
Temperatur, K	173(2)
Wellenlänge, Å	0.71073
Krystalsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c (Nr.14)
Elementarzelle	
a/Å	14.340(1)
b/Å	10.507(1)
c/Å	13.040(2)
$\beta/^\circ$	92.89(1)
Volumen, Å ³	1962.2(4)

Z	4
Berechnete Dichte, g/cm ³	1.203
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	0.071
F(000)	760
Kristallgröße, mm ³	0.50×0.30×0.10
θ-Bereich der DatensammLung, °	3.13 zu 27.48
Index-Bereiche	-18<=h<=18, -13<=k<=13, -16<=l<=16
Gesammelte Reflexe	20362
Unabhängige Reflexe	4478 [R(int) = 0.0269]
Absorptionskorrektur	Nein
Goodness-of-fit on F ²	1.040
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0444, wR2 = 0.1097
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0589, wR2 = 0.1197
Extinktionskoeffizient	
Max./Min.. Restelektronendichte	0.250 und -0.227 e.Å ⁻³

Tabelle 18: Kristalldaten und Messparameter von 116a.

N(1)-C(11A)	1.3422(17)	C(12)-H(12A)	0.9900
N(1)-C(2)	1.3880(18)	C(12)-H(12B)	0.9900
N(1)-C(12)	1.4712(17)	C(13)-C(14)	1.3865(19)
C(2)-C(3)	1.351(2)	C(13)-C(18)	1.3928(19)
C(2)-H(2)	0.9500	C(14)-C(15)	1.387(2)
C(3)-N(4)	1.3790(17)	C(14)-H(14)	0.9500
C(3)-H(3)	0.9500	C(15)-C(16)	1.379(2)
N(4)-C(11A)	1.3532(16)	C(15)-H(15)	0.9500
N(4)-C(4A)	1.4147(17)	C(16)-C(17)	1.378(2)

C(4A)-C(5)	1.3656(18)	C(16)-H(16)	0.9500
C(4A)-N(10)	1.3686(17)	C(17)-C(18)	1.383(2)
C(5)-C(5A)	1.4335(19)	C(17)-H(17)	0.9500
C(5)-C(19)	1.4963(18)	C(18)-H(18)	0.9500
C(5A)-C(6)	1.4062(19)	C(19)-H(19A)	0.9800
C(5A)-C(9A)	1.4295(18)	C(19)-H(19B)	0.9800
C(6)-C(7)	1.381(2)	C(19)-H(19C)	0.9800
C(6)-H(6)	0.9500	C(20)-C(21)	1.5199(19)
C(7)-C(8)	1.404(2)	C(20)-H(20A)	0.9900
C(7)-H(7)	0.9500	C(20)-H(20B)	0.9900
C(8)-C(9)	1.3830(19)	C(21)-H(21A)	0.9800
C(8)-H(8)	0.9500	C(21)-H(21B)	0.9800
C(9)-C(9A)	1.3980(19)	C(21)-H(21C)	0.9800
C(9)-H(9)	0.9500	C(22)-C(23)	1.523(2)
C(9A)-N(10)	1.3735(16)	C(22)-H(22A)	0.9900
N(10)-B(11)	1.5872(17)	C(22)-H(22B)	0.9900
B(11)-C(20)	1.615(2)	C(23)-H(23A)	0.9800
B(11)-C(22)	1.6265(19)	C(23)-H(23B)	0.9800
B(11)-C(11A)	1.6516(19)	C(23)-H(23C)	0.9800
C(12)-C(13)	1.5099(19)		

Tabelle 19: Bindungslängen [Å] von **116a**.

C(11A)-N(1)-C(2)	109.90(11)	N(1)-C(12)-H(12B)	109.3
C(11A)-N(1)-C(12)	125.32(12)	C(13)-C(12)-H(12B)	109.3
C(2)-N(1)-C(12)	124.69(12)	H(12A)-C(12)-H(12B)	108.0
C(3)-C(2)-N(1)	107.60(12)	C(14)-C(13)-C(18)	118.73(13)

C(3)-C(2)-H(2)	126.2	C(14)-C(13)-C(12)	120.29(12)
N(1)-C(2)-H(2)	126.2	C(18)-C(13)-C(12)	120.98(12)
C(2)-C(3)-N(4)	105.81(12)	C(13)-C(14)-C(15)	120.63(13)
C(2)-C(3)-H(3)	127.1	C(13)-C(14)-H(14)	119.7
N(4)-C(3)-H(3)	127.1	C(15)-C(14)-H(14)	119.7
C(11A)-N(4)-C(3)	111.14(11)	C(16)-C(15)-C(14)	120.06(14)
C(11A)-N(4)-C(4A)	111.92(11)	C(16)-C(15)-H(15)	120.0
C(3)-N(4)-C(4A)	136.90(11)	C(14)-C(15)-H(15)	120.0
C(5)-C(4A)-N(10)	114.84(12)	C(17)-C(16)-C(15)	119.83(14)
C(5)-C(4A)-N(4)	137.14(12)	C(17)-C(16)-H(16)	120.1
N(10)-C(4A)-N(4)	108.02(11)	C(15)-C(16)-H(16)	120.1
C(4A)-C(5)-C(5A)	103.07(11)	C(16)-C(17)-C(18)	120.35(14)
C(4A)-C(5)-C(19)	129.41(13)	C(16)-C(17)-H(17)	119.8
C(5A)-C(5)-C(19)	127.52(12)	C(18)-C(17)-H(17)	119.8
C(6)-C(5A)-C(9A)	118.63(13)	C(17)-C(18)-C(13)	120.39(14)
C(6)-C(5A)-C(5)	133.24(13)	C(17)-C(18)-H(18)	119.8
C(9A)-C(5A)-C(5)	108.12(11)	C(13)-C(18)-H(18)	119.8
C(7)-C(6)-C(5A)	119.23(13)	C(5)-C(19)-H(19A)	109.5
C(7)-C(6)-H(6)	120.4	C(5)-C(19)-H(19B)	109.5
C(5A)-C(6)-H(6)	120.4	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(6)-C(7)-C(8)	121.11(13)	C(5)-C(19)-H(19C)	109.5
C(6)-C(7)-H(7)	119.4	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
C(8)-C(7)-H(7)	119.4	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(9)-C(8)-C(7)	121.58(14)	C(21)-C(20)-B(11)	116.63(11)
C(9)-C(8)-H(8)	119.2	C(21)-C(20)-H(20A)	108.1

C(7)-C(8)-H(8)	119.2	B(11)-C(20)-H(20A)	108.1
C(8)-C(9)-C(9A)	117.59(13)	C(21)-C(20)-H(20B)	108.1
C(8)-C(9)-H(9)	121.2	B(11)-C(20)-H(20B)	108.1
C(9A)-C(9)-H(9)	121.2	H(20A)-C(20)-H(20B)	107.3
N(10)-C(9A)-C(9)	129.99(12)	C(20)-C(21)-H(21A)	109.5
N(10)-C(9A)-C(5A)	108.15(11)	C(20)-C(21)-H(21B)	109.5
C(9)-C(9A)-C(5A)	121.86(12)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(4A)-N(10)-C(9A)	105.81(11)	C(20)-C(21)-H(21C)	109.5
C(4A)-N(10)-B(11)	115.47(11)	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
C(9A)-N(10)-B(11)	138.71(11)	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
N(10)-B(11)-C(20)	112.65(11)	C(23)-C(22)-B(11)	115.36(11)
N(10)-B(11)-C(22)	110.39(11)	C(23)-C(22)-H(22A)	108.4
C(20)-B(11)-C(22)	113.21(11)	B(11)-C(22)-H(22A)	108.4
N(10)-B(11)-C(11A)	92.77(9)	C(23)-C(22)-H(22B)	108.4
C(20)-B(11)-C(11A)	114.30(11)	B(11)-C(22)-H(22B)	108.4
C(22)-B(11)-C(11A)	111.86(11)	H(22A)-C(22)-H(22B)	107.5
N(1)-C(11A)-N(4)	105.54(11)	C(22)-C(23)-H(23A)	109.5
N(1)-C(11A)-B(11)	142.79(11)	C(22)-C(23)-H(23B)	109.5
N(4)-C(11A)-B(11)	111.56(10)	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
N(1)-C(12)-C(13)	111.56(11)	C(22)-C(23)-H(23C)	109.5
N(1)-C(12)-H(12A)	109.3	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
C(13)-C(12)-H(12A)	109.3	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5

Tabelle 20: Bindungswinkel [°] von **116a**.

C(11A)-N(1)-C(2)-C(3)	0.52(15)	C(9A)-N(10)-B(11)-C(20)	-59.0(2)
C(12)-N(1)-C(2)-C(3)	-176.10(12)	C(4A)-N(10)-B(11)-C(22)	-112.46(13)

N(1)-C(2)-C(3)-N(4)	0.01(15)	C(9A)-N(10)-B(11)-C(22)	68.64(19)
C(2)-C(3)-N(4)-C(11A)	-0.53(15)	C(4A)-N(10)-B(11)-C(11A)	2.10(13)
C(2)-C(3)-N(4)-C(4A)	176.88(14)	C(9A)-N(10)-B(11)-C(11A)	-176.80(15)
C(11A)-N(4)-C(4A)-C(5)	174.76(15)	C(2)-N(1)-C(11A)-N(4)	-0.83(14)
C(3)-N(4)-C(4A)-C(5)	-2.6(3)	C(12)-N(1)-C(11A)-N(4)	175.77(11)
C(11A)-N(4)-C(4A)-N(10)	-3.99(15)	C(2)-N(1)-C(11A)-B(11)	174.83(16)
C(3)-N(4)-C(4A)-N(10)	178.61(14)	C(12)-N(1)-C(11A)-B(11)	-8.6(3)
N(10)-C(4A)-C(5)-C(5A)	-1.13(15)	C(3)-N(4)-C(11A)-N(1)	0.84(14)
N(4)-C(4A)-C(5)-C(5A)	-179.82(14)	C(4A)-N(4)-C(11A)-N(1)	-177.25(10)
N(10)-C(4A)-C(5)-C(19)	178.52(13)	C(3)-N(4)-C(11A)-B(11)	-176.33(10)
N(4)-C(4A)-C(5)-C(19)	-0.2(3)	C(4A)-N(4)-C(11A)-B(11)	5.57(15)
C(4A)-C(5)-C(5A)-C(6)	-177.79(14)	N(10)-B(11)-C(11A)-N(1)	-179.93(17)
C(19)-C(5)-C(5A)-C(6)	2.5(2)	C(20)-B(11)-C(11A)-N(1)	63.7(2)
C(4A)-C(5)-C(5A)-C(9A)	0.92(13)	C(22)-B(11)-C(11A)-N(1)	-66.6(2)
C(19)-C(5)-C(5A)-C(9A)	-178.74(13)	N(10)-B(11)-C(11A)-N(4)	-4.43(12)
C(9A)-C(5A)-C(6)-C(7)	1.01(19)	C(20)-B(11)-C(11A)-N(4)	-120.84(12)
C(5)-C(5A)-C(6)-C(7)	179.61(14)	C(22)-B(11)-C(11A)-N(4)	108.85(12)
C(5A)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.3(2)	C(11A)-N(1)-C(12)-C(13)	-123.90(13)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.4(2)	C(2)-N(1)-C(12)-C(13)	52.21(17)
C(7)-C(8)-C(9)-C(9A)	0.4(2)	N(1)-C(12)-C(13)-C(14)	-127.26(13)
C(8)-C(9)-C(9A)-N(10)	-179.04(13)	N(1)-C(12)-C(13)-C(18)	52.81(18)
C(8)-C(9)-C(9A)-C(5A)	0.36(19)	C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	0.3(2)
C(6)-C(5A)-C(9A)-N(10)	178.47(11)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-179.64(13)
C(5)-C(5A)-C(9A)-N(10)	-0.46(14)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.5(2)
C(6)-C(5A)-C(9A)-C(9)	-1.05(19)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.2(2)

C(5)-C(5A)-C(9A)-C(9)	-179.98(12)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.5(2)
C(5)-C(4A)-N(10)-C(9A)	0.88(15)	C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	-0.7(2)
N(4)-C(4A)-N(10)-C(9A)	179.94(10)	C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	0.3(2)
C(5)-C(4A)-N(10)-B(11)	-178.36(11)	C(12)-C(13)-C(18)-C(17)	-179.73(14)
N(4)-C(4A)-N(10)-B(11)	0.70(15)	N(10)-B(11)-C(20)-C(21)	-43.88(17)
C(9)-C(9A)-N(10)-C(4A)	179.26(13)	C(22)-B(11)-C(20)-C(21)	-170.01(12)
C(5A)-C(9A)-N(10)-C(4A)	-0.21(14)	C(11A)-B(11)-C(20)-C(21)	60.35(16)
C(9)-C(9A)-N(10)-B(11)	-1.8(3)	N(10)-B(11)-C(22)-C(23)	176.58(12)
C(5A)-C(9A)-N(10)-B(11)	178.75(14)	C(20)-B(11)-C(22)-C(23)	-56.09(17)
C(4A)-N(10)-B(11)-C(20)	119.91(12)	C(11A)-B(11)-C(22)-C(23)	74.78(15)

Tabelle 21: Torsionswinkel [°] von **116a**.

6 Literaturverzeichnis

- [1] R. B. Van Order, H. G. Lindwall, *Chem. Rev.* **1942**, 30, 69-96.
- [2] K. E. Hamlin, F. E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5007-5008.
- [3] R. A. Abramovitch, D. Shapiro, *J. Chem. Soc.* **1956**, 4589-4592.
- [4] W. L. Garbrecht, *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 368-372.
- [5] J. Li, T. Wang, P. Yu, A. Peterson, R. Weber, D. Soerens, D. Grubisha, D. Bennett, J. M. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6998-7010.
- [6] A. Hofmann, H. Ott, R. Griot, P. A. Stadler, A. J. Frey, *Helv. Chim. Acta* **1963**, 46, 2306-2328.
- [7] B. Herlé, M. J. Wanner, J. H. van Maarseveen, H. Hiemstra, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 8907-8912.
- [8] S. Hanessian, J. Pan, A. Carnell, H. Bouchard, L. Lesage, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 465-473.
- [9] B. Ma, D. N. Litvinov, L. He, B. Banerjee, S. L. Castle, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 6104-6107; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6220-6223.
- [10] J. Bonjoch, D. Solé, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3455-3482.
- [11] U. Beifuss, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, 33, 1144-1149; *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1204-1209.
- [12] A. Stoll, A. Hofmann, *Helv. Chim. Acta* **1943**, 26, 944-965.
- [13] I. G. Gut, J. Wirz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, 33, 1153-1156; *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1240-1243.
- [14] E. Zbiral, L. Berner-Fenz, *Monatsh. Chem.* **1967**, 98, 666-678.
- [15] X. Jiang, *Methylation of Indole Compounds Using Dimethylcarbonate*. US6326501 B1, 04.12.2001.
- [16] L. Pérez-Serrano, L. Casarrubios, G. Domínguez, G. Freire, J. Pérez-Castells, *Tetrahedron* **2002**, 58, 5407-5415.
- [17] I. Zugrăvescu, M. Petrovanu, *N-Ylid Chemistry*, McGraw Hill International Book Company, 1976.
- [18] C. Scheibler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 292-295.
- [19] W. D. Ollis, S. P. Stanforth, C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **1985**, 41, 2239-2329.

- [20] K. T. Potts, P. M. Murphy, W. R. Kuehnling, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2889-2898.
- [21] K. T. Potts, P. M. Murphy, M. R. DeLuca, W. R. Kuehnling, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2898-2910.
- [22] A. Schmidt, A. Beutler, B. Snovydyovych, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4073-4095.
- [23] A. Schmidt, *Curr. Org. Chem.* **2004**, *8*, 653-670.
- [24] A. Schmidt, in *Adv. Heterocycl. Chem.*, Vol. 85, Academic Press, **2003**, pp. 67-171.
- [25] K. Hartke, D. Teuber, H.-D. Gerber, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 3261-3270.
- [26] S.-y. Nakafuji, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1141-1144; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1157-1160.
- [27] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **1999**, *100*, 39-92.
- [28] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166-3216.
- [29] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719-3726.
- [30] A. Fürstner, M. Alcarazo, K. Radkowski, C. W. Lehmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8302-8306; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8426-8430.
- [31] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463-6466.
- [32] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [33] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606-5655.
- [34] X. Bugaut, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3511-3522.
- [35] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546-2558.
- [36] A. Rahimi, J. C. Namyslo, M. H. H. Drafs, J. Halm, E. Hübner, M. Nieger, N. Rautzenberg, A. Schmidt, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7316-7325.
- [37] A. Schmidt, A. Rahimi, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2995-2997.
- [38] C. Gibard, H. Ibrahim, A. Gautier, F. Cisnetti, *Organometallics* **2013**, *32*, 4279-4283.
- [39] M. Pellei, V. Gandin, M. Marinelli, C. Marzano, M. Yousufuddin, H. V. R. Dias, C. Santini, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9873-9882.
- [40] A. Schmidt, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Perkin Tans. 1* **1999**, 1325-1332.

- [41] A. Schmidt, T. Mordhorst, *Synthesis* **2005**, 781-786.
- [42] A. Schmidt, A. Beutler, T. Habeck, T. Mordhorst, B. Snovydyovych, *Synthesis* **2006**, 1882-1894.
- [43] A. Schmidt, A. Beutler, M. Albrecht, B. Snovydyovych, F. J. Ramirez, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 287-295.
- [44] A. Dreger, R. Cisneros Camuña, N. Münster, T. A. Rokob, I. Pápai, A. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4296-4305.
- [45] A. Schmidt, N. Münster, A. Dreger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 2790-2793; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2851-2854.
- [46] A. Schmidt, Z. Guan, *Synthesis* **2012**, 3251-3268.
- [47] Z. Guan, S. Wiechmann, M. Drafz, E. Hübner, A. Schmidt, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 3558-3567.
- [48] C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, M. Maurer, U. Siemeling, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 227-229.
- [49] A. J. Arduengo III, L. Iconaru (2011). Fused Polyimidazol(in)ium Cations and their Derivatives, Tagungsband der 10. Iminiumsאלזtagung, Bartholomä, 51-58.
- [50] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. Cesar, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2705-2733.
- [51] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561-562.
- [52] A. R. Katritzky, H. M. Faid-Allah, *Synthesis* **1983**, 149-151.
- [53] A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12834-12846.
- [54] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 1021-1023; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1119-1122.
- [55] R. Savka, *Synlett* **2013**, 24, 1735-1736.
- [56] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2389-2393.
- [57] T. Hino, M. Nakagawa, T. Wakatsuki, K. Ogawa, S. Yamada, *Tetrahedron* **1967**, 23, 1441-1450.
- [58] D. Hands, B. Bishop, M. Cameron, J. S. Edwards, I. F. Cottrell, S. H. B. Wright, *Synthesis* **1996**, 877-882.

- [59] Y. Kanaoka, Y. Ban, T. Oishi, O. Yonemitsu, M. Terashima, T. Kimura, M. Nakagawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1960**, 8, 294-301.
- [60] S. Kaul, *Darstellung und Eigenschaften von aminosubstituierten Indolen*, Bachelor thesis, TU Clausthal **2009**.
- [61] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1-19.
- [62] P. L. Arnold, S. A. Mungur, A. J. Blake, C. Wilson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 5981-5984; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6163-6166.
- [63] A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 843-849.
- [64] M. Moser, B. Wucher, D. Kunz, F. Rominger, *Organometallics* **2007**, 26, 1024-1030.
- [65] V. Lavallo, Y. Ishida, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 6652-6655; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6804-6807.
- [66] T. M. Nguyen, M. d. R. Sanchez-Salvatori, J.-C. Wypych, C. Marazano, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5916-5919.
- [67] N. A. Piro, J. S. Owen, J. E. Bercaw, *Polyhedron* **2004**, 23, 2797-2804.
- [68] J. S. Owen, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8247-8255.
- [69] C. Cristóbal, Y. A. Hernández, J. López-Serrano, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, V. Salazar, F. Vattier, E. Álvarez, C. Maya, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 4003-4020.
- [70] K. Hata, Y. Segawa, K. Itami, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6642-6644.
- [71] A. A. Turov, A. T. Normand, M. S. Nechaev, *Dalton Trans.* **2009**, 7015-7028.
- [72] X. M. Du, H. Fan, J. L. Goodman, M. A. Kesselmayr, K. Krogh-Jespersen, J. A. LaVilla, R. A. Moss, S. Shen, R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1920-1926.
- [73] N. I. Korotkikh, G. F. Raenko, T. M. Pekhtereva, O. P. Shvaika, A. H. Cowley, J. N. Jones, *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, 42, 1822-1833.
- [74] R. Weiss, S. Reichel, M. Handke, F. Hampel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 344-347; *Angew. Chem.* **1998**, 110, 352-354.
- [75] G. B. Barlin, J. A. Benbow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 790-797.
- [76] W. E. Truce, W. J. Ray, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 481-484.

- [77] R. I. Yousef, T. Rüffer, H. Schmidt, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 655, 111-114.
- [78] C. G. Wilber, *Clinical Toxicology* **1980**, 17, 171-230.
- [79] A. D. Phillips, P. P. Power, *Acta Cryst. Sect. C* **2005**, 61, o291-o293.
- [80] P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 7433-7437; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7543-7547.
- [81] L. Cabrera, G. C. Welch, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 3066-3071.
- [82] T. Mahdi, D. W. Stephan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 12418-12421; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 12644-12647.
- [83] D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 1535-1539.
- [84] C. Jiang, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 630-637.
- [85] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 325-329.
- [86] Z. Munoz, A. S. Cohen, L. M. Nguyen, T. A. McIntosh, P. E. Hoggard, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, 7, 337-343.
- [87] N. N. Pozdeeva, E. T. Denisov, *Kinetics and Catalysis* **2011**, 52, 506-512.
- [88] J. Parcerisa, M. Romero, M. D. Pujol, *Tetrahedron* **2008**, 64, 500-507.
- [89] F. Gagosz, S. Z. Zard, *Org. Lett.* **2002**, 4, 4345-4348.
- [90] O. V. Starikova, G. V. Dolgushin, L. I. Larina, P. E. Ushakov, T. N. Komarova, V. A. Lopyrev, *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, 39, 1467-1470.
- [91] Y.-S. Byun, C.-H. Jung, Y.-T. Park, *J. Heterocycl. Chem.* **1995**, 32, 1835-1837.
- [92] U. E. Hille, C. Zimmer, C. A. Vock, R. W. Hartmann, *ACS Med. Chem. Lett.* **2010**, 2, 2-6.
- [93] N. Matsunaga, T. Kaku, F. Itoh, T. Tanaka, T. Hara, H. Miki, M. Iwasaki, T. Aono, M. Yamaoka, M. Kusaka, A. Tasaka, *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, 12, 2251-2273.
- [94] Y. Tang, Y. Dong, J. L. Vennerstrom, *Synthesis* **2004**, 2540-2544.
- [95] M. Sabbah, L. Soullère, S. Reverchon, Y. Queneau, A. Doutheau, *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, 19, 4868-4875.
- [96] C. Monnereau, E. Blart, F. Odobel, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 5421-5423.
- [97] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Synthesis* **2007**, 725-730.

- [98] F. Xue, C. Cai, H. Sun, Q. Shen, J. Rui, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4386-4389.
- [99] M. C. Perry, X. Cui, M. T. Powell, D.-R. Hou, J. H. Reibenspies, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 125, 113-123.
- [100] G. Alles, B. Wisegarver, N. Chapman, A. Tompsett, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 221-223.
- [101] B. M. Choudary, C. Sridhar, M. L. Kantam, G. T. Venkanna, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9948-9949.
- [102] A. Caballero, E. Díez-Barra, F. A. Jalón, S. Merino, J. Tejada, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 395-398.
- [103] W. Hu, F. Zhang, Z. Xu, Q. Liu, Y. Cui, Y. Jia, *Org. Lett.* **2010**, 12, 956-959.
- [104] M. Poirier, S. Goudreau, J. Poulin, J. Savoie, P. L. Beaulieu, *Org. Lett.* **2010**, 12, 2334-2337.
- [105] M. Milen, A. Grün, E. Bálint, A. Dancsó, G. Keglevich, *Synth. Commun.* **2010**, 40, 2291-2301.
- [106] P. Suresh, K. Pitchumani, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 9121-9124.
- [107] C. Kaiser, C. J. Spagnuolo, T. C. Adams, V. H. Audia, A. C. Dupont, H. Hatoum, V. C. Lowe, J. C. Prosser, B. L. Sturm, L. Noronha-Blob, *J. Med. Chem.* **1992**, 35, 4415-4424.
- [108] N. Gonsior, F. Mohr, H. Ritter, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 390-397.
- [109] A. J. Arduengo, T. P. Bannenberg, D. Tapu, W. J. Marshall, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 6847-6850.

7 Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Andreas Schmidt für die Überlassung des spannenden und neuartigen Themas, für die stete Diskussionsbereitschaft und Unterstützung während meiner Arbeit an der TU Clausthal danken.

Herrn Prof. Dr. Dieter E. Kaufmann danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Der NMR-Abteilung unter der Leitung von Dr. Jan C. Namyslo und insbesondere Frau Monika Ries und Frau Birgit Wawrzinek gilt mein herzlicher Dank für die Aufnahme der vielen NMR-Spektren und für die Durchführung der Sondermessungen, die oft sehr zeitintensiv waren.

Dem MS-Team unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Schmidt möchte ich für die Aufnahme der ESI-MS-Spektren danken, die teilweise einiges an Kreativität abverlangt haben.

Herrn Prof. Dr. Eike G. Hübner und Martin Drafz gilt mein Dank für die Durchführung von DFT-Berechnungen, die selten einfach waren.

Ebenfalls danke ich Herrn Dr. Martin Nieger vom Labor für Anorganische Chemie der Universität Helsinki für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Dr. Gerald Dräger aus dem Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover danke ich herzlich für die Messung hochaufgelöster Massenspektren.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen weiteren technischen Mitarbeitern des Instituts für die gute Zusammenarbeit und ihre Hilfsbereitschaft bedanken.

Ich bedanke mich bei Marina Bockelmann, Dr. Jan Maichrowski, Sascha Wiechmann, und Prof. Dr. Eike Hübner für die gründliche und kritische Durchsicht des Manuskripts.

Mein Dank richtet sich auch an alle meine Kollegen im Institut für die langen und ausführlichen Diskussionen um die deutsche Grammatik.

Sehr herzlich möchte ich mich bei Mitgliedern des Kaffeeraum-Clubs Marina, Timo, Jan, Andrij, Egor, Alireza, Nicola, Marcel, Zong, Nena, Eva, Sascha, Karen, Alex, Sergey, Nadia, Eike, Maurice, Florian, Nazarko, Christina F., Christian K. und Moni für die interessante und spannende Zeit im und auch außerhalb des Instituts bedanken.

Für die unvergesslichen Momente, an die ich mich mein Leben lang erinnern werde, danke ich Andrij Dreger, Jan Maichrowski und Alireza Rahimi.

Besonderes danke ich Andrij Dreger, Egor Geist und Nazarko Rad* für ihre Hilfe, zuverlässige Freundschaft und ihr Verständnis in allen Situationen.

Ich bin Nena Christiansen, Maurice Grube, Jan Maichrowski und Eva Vogt dankbar für die schönen Fahrradtouren auf den Wegen der „Harzer Wandernadel“.

Der allergrößte Dank gilt jedoch meiner Familie und meinen Eltern.